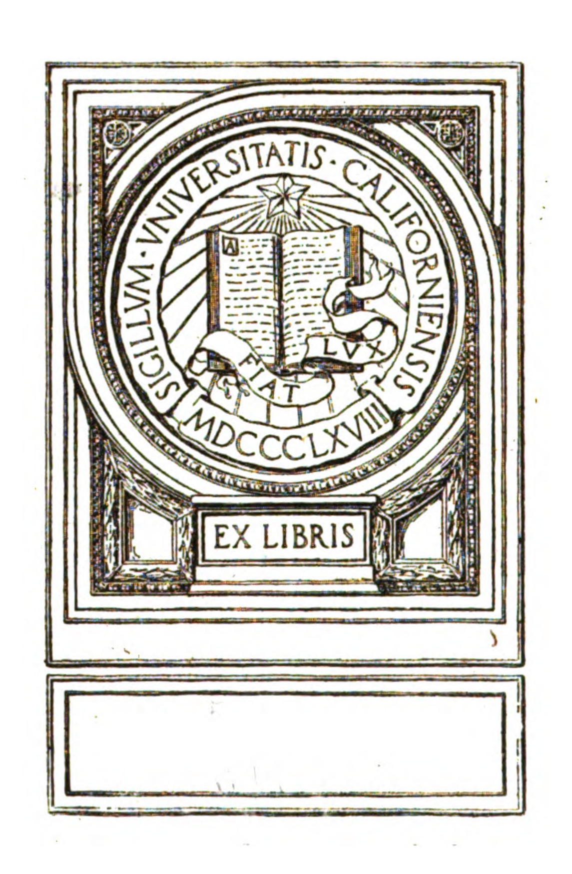
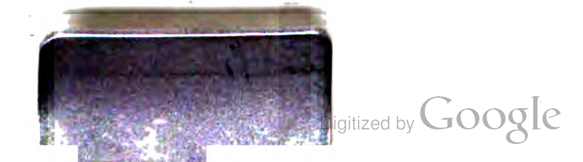



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



XIV. Band. Ausgegeben im August 1914. Heft 1.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,

o. Professor an der Universität in Gießen.

Mit drei Tafeln



1914

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande Mark 2.40. Inseraten-Annahme durch Gelsdorf & Co., Berlin NW. 7.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Gießen,** Bergstraße 5.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.



ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. ö. Professor an der Universität Bonn

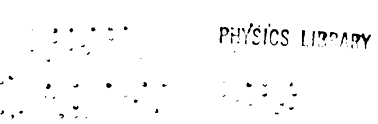
herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

BAND XIV

Mit sechs Tafeln





Leipzig, 1915
Verlag von Johann Ambrosius Barth

TRI
74
[illegible]

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des XIV. Bandes.

(August 1914 bis Mai 1915.)

Originalarbeiten.

Sammelreferate.

Bücherbesprechungen.

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch * bezeichnet.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie,
Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1914. Heft 1.

Über progressive und regressive Vorgänge an Halogensilberschichten.

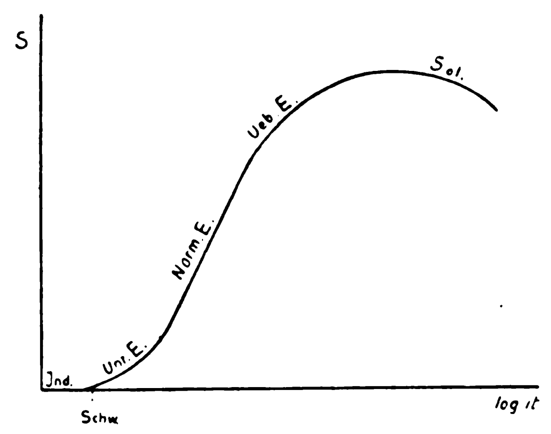
Von

Max Volmer und Karl Schaum.

Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Einleitung.

Die in der photographischen Schwärzungskurve (Figur 1) zum Ausdruck kommenden Tatsachen beweisen, daß die Substanz des latenten Bildes selbst lichtempfindlich ist und durch Lichtwirkung

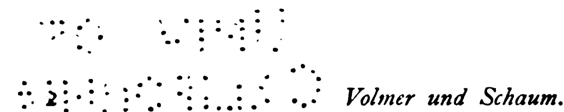


Figur 1.

zerstört, d. h. in einen nicht entwicklungsfähigen Stoff übergeführt wird; andernfalls könnte die Kurve kein Maximum und kein absteigendes Stück aufweisen. Es verlaufen demnach beim Belichten des Halogensilbers zwei Vorgänge nacheinander, die zunächst durch das Schema

A	$\longrightarrow$	B	$\longrightarrow$	C
Halogensilber		entwicklungsfähige Substanz des latenten Bildes		nicht entwicklungsfähige Substanz des solarisierten Bildes

ausgedrückt werden mögen.[1]) Über die Natur des Stoffes B läßt sich zurzeit mit Sicherheit nur sagen, daß er (wie die Zerstörbarkeit des latenten Bildes durch chemische Agenzien, die Entwick-



lungsmöglichkeit nach primärem Fixieren u. a. beweisen) nicht Halogensilber in irgend einer rein physikalisch veränderten Form ist, wie manche Forscher annahmen. Der Stoff *C* dürfte identisch sein mit dem farbigen Belichtungsprodukt, das bei längerer Exposition sichtbar wird, dem sog. Photohaloid.

Zahlreiche Versuche, auf die unten näher eingegangen wird, deuten darauf hin, daß bei Gegenwart von Halogen im Licht sich die Vorgänge $C \rightarrow B \rightarrow A$ abspielen können. Da beim Belichtungsprozeß das Halogen in der Schicht zum Teil zurückgehalten wird (z. B. durch Adsorption an den Halogensilberkörnern) wäre das Reaktionsschema unter Berücksichtigung sowohl der progressiven wie auch der regressiven Vorgänge folgendermaßen zu formulieren:

$$A \ (\rightleftarrows)\ B\ (\rightleftarrows)\ C.$$

Zugunsten dieser Auffassung würde es sprechen, wenn der Nachweis gelänge,

1. daß verschiedene Agenzien eine verschieden starke Anreicherung des Stoffes *B* bewirken, was durch Unterschiede in der Begünstigung der *B*-bildenden Reaktionen zu deuten wäre;

2. daß in einer normal belichteten Schicht der Gehalt an *B* vermindert werden kann, ohne solarisierende Belichtung anzuwenden, und zwar durch die Einwirkung von gewissen Agenzien, deren Wirksamkeit durch eine Begünstigung der *B*-zerstörenden Reaktionen zu deuten wäre;

3. daß in einer solarisierten Schicht der Gehalt an *B* vermehrt werden kann, ohne das Solarisationsmaximum zu überschreiten, und zwar durch die Einwirkung von Agenzien, deren Wirksamkeit durch eine Begünstigung der *B*-bildenden Reaktionen zu deuten wäre.

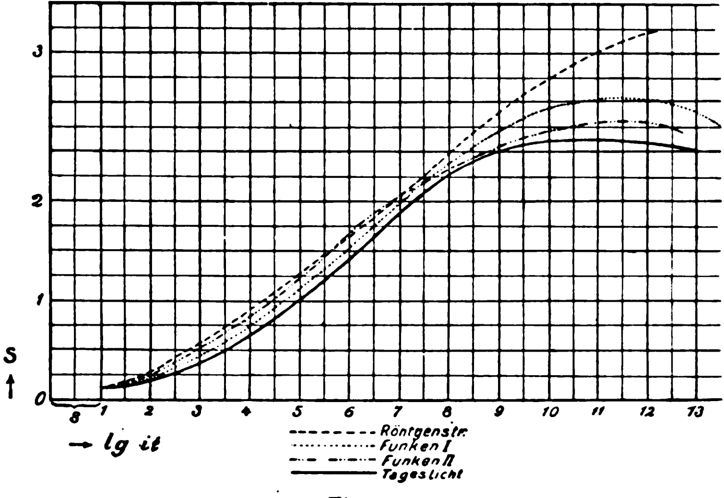
Es ist uns gelungen, alle diese aus dem Schema folgenden Möglichkeiten als tatsächlich bestehend nachzuweisen, und zwar teils durch Untersuchung und Interpretierung bekannter Effekte, teils durch Auffindung neuer Wirkungen. Die in dem oben gegebenen Schema ausgedrückte Auffassung des photochemischen Grundprozesses der Photographie hat dadurch ungemein an Wahrscheinlichkeit gewonnen; zum mindesten hat sich ihr heuristischer Wert bestens erwiesen.

Die Schwärzungskurven für verschiedene Agenzien.

Wenn verschiedene Agenzien unter vergleichbaren Umständen Schwärzungskurven mit verschieden hohen Maxima liefern, ist da-

mit bewiesen, daß die Anreicherungsmöglichkeit des Stoffes *B* bei jenen Agenzien eine verschiedene ist. Aus dem reaktionskinetischen Verhalten homogener Systeme mit Folgereaktionen darf man wahrscheinlich auch für das komplizierte System der photographischen Schicht folgern, daß ein hohes Maximum der Schwärzungskurve steilen Verlauf des ansteigenden Stückes bedingt.[1])

Wir haben die Schwärzungskurven für Röntgenstrahlen, starkes Funkenlicht, schwaches Funkenlicht und gewöhnliches (Tages-)Licht unter gleichen Entwicklungsbedingungen ermittelt (Figur 2). Die



Figur 2.

Bestimmung der Röntgenstrahlenkurve fällt, wie schon J. Precht[2]) fand, wegen der Veränderungen der Röhre während des Betriebs nicht sehr genau aus. Die Versuchsplatte wurde im Abstand von 20 cm von der Röhre durch Verschieben einer 2,5 mm dicken Bleiplatte ansteigend belichtet. Die Funkenlichtkurven wurden erhalten bei konstanter Intensität (bestimmte Entfernung von konstanter Funkenstrecke einer Leydener Batterie) durch Variierung der Funkenzahl; die Kurve für starkes Funkenlicht ermittelten wir bei geringem, die für schwaches Funkenlicht bei großem Abstand. Die Tageslichtkurve wurde mittels eines Röhrenphotometers gewonnen. Um die Kurven besser vergleichen zu können, wurden sie zusammengerückt, indem wir annahmen, daß solche Energiemengen der verschiedenen Agenzien äquivalent sind, die dem Schwellenwert oder (was aus praktischen Gründen vorzuziehen und damit fast

identisch ist) die nämliche kleine Schwärzung 0,1 liefern. Wir sehen aus der Figur 2, daß das erreichbare Schwärzungsmaximum nach der Reihe: „Röntgenstrahlen, starkes Funkenlicht, schwaches Funkenlicht, gewöhnliches (Tages-)Licht" abnimmt. Daß die Steilheit der Kurven nicht genau dieser Reihenfolge entspricht, ist wahrscheinlich auf Versuchsfehler, die bei der Schwierigkeit des Verfahrens nicht zu vermeiden sind, zurückzuführen. Wir haben damit bewiesen, daß verschiedene Agenzien eine verschieden starke Anreicherung des Stoffes B bewirken, also nach unserer Auffassung besonders die B-bildenden Vorgänge begünstigen.

Der Herschel-Effekt.

Ultrarote Strahlen, die auch bei stundenlanger Einwirkung auf gewöhnliche Bromsilberschichten keine latente (entwicklungsfähige) Schwärzung hervorrufen, vermögen bekanntlich, wie John Herschel 1839 zuerst gezeigt hat, die Wirkung einer Vorbelichtung mit kurzwelligem Licht zu vermindern oder gänzlich aufzuheben. Diesen „Herschel-Effekt" haben Claudet, Abney u. a. untersucht; G. Millochau[3]) hat ihn zur Herstellung von Ultrarotspektrogrammen verwendet. Figur b auf Tafel I zeigt eine von uns hergestellte Spektralaufnahme; eine mit elektrischem Glühlicht bis zu mittlerer latenter (entwicklungsfähiger) Schwärzung vorbelichtete Platte wurde dem Spektrum des gewöhnlichen Bogenlichts, darauf dem des Bariumbogens ausgesetzt; vor dem Spalt befand sich eine Rubinglasscheibe, um falsches Licht auszuschließen. Es waren Expositionszeiten von mindestens $^1/_4$ Stunde erforderlich. Wie die Figur b auf Tafel I erkennen läßt, liegt das Maximum der Aufhellung bei ca. 800 $\mu\mu$; von da fällt die Wirksamkeit schnell nach dem sichtbaren, langsamer nach dem langwelligen Spektralgebiet ab; ein großer Teil des sichtbaren Rot ist ohne Einwirkung geblieben.

Mit dem Herschel-Effekt darf man nicht, wie es geschehen ist, den Becquerel-Effekt verwechseln, der in einer Rot- und Orange-Sensibilisierung der Platte durch Vorbelichtung besteht und jedenfalls auf Änderung der spektralen Absorption des Bromsilbers beruht.

Lüppo-Cramer, der die Existenz des Herschel-Effekts lange Zeit bestritten hat, erklärt die Erscheinung jetzt als Solarisation.[4]) In ähnlichem Sinn äußert sich W. D. Bancroft. Diese Auffassung ist unzutreffend; denn einmal handelt es sich um sehr wenig wirk-

same Strahlen, die in der notwendigen Expositionszeit unmöglich einen Solarisationseffekt hervorbringen können, und zweitens hat, wie schon Claudet[5]) fand und was wir durchaus bestätigen können, die durch ultrarote Strahlen affizierte Stelle der vorbelichteten Platte fast ihre ursprüngliche Empfindlichkeit gegen kurzwelliges Licht wiedergewonnen, entspricht also nicht im geringsten einer solarisierten Schicht. Die nächstliegende Annahme ist also die schon von Claudet gemachte, daß unter dem Einfluß der ultraroten Strahlen sich der rückläufige Prozeß $B \rightarrow A$ abspielt.

Wir fanden, daß eine solarisierte Schicht durch ultrarote Strahlen, und zwar durch das nämliche Spektralgebiet, das den Herschel-Effekt liefert, wieder entwicklungsfähig gemacht wird. Diese Erscheinung könnte durch zwei verschiedene Vorgänge verursacht werden:

1. Durch den Vorgang $A \rightarrow B$, der auf einer Sensibilisierung von A für Ultrarot durch B bzw. C beruhen müßte;
2. durch den Vorgang $C \rightarrow B$.

Folgende Erscheinungen führen zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten:

A. Auf einer solarisierten Schicht wurde ein Streifen durch ultrarote Strahlen entwicklungsfähig gemacht, sodann die ganze Schicht längere Zeit mit kurzwelligem Licht bestrahlt; wenn die ultraroten Strahlen auf dem Streifen den Vorgang A (sensibilisiert) $\rightarrow B$ hervorgerufen haben, muß nach genügend langer Nachbelichtung mit kurzwelligem Licht diese Partie den relativ höchsten Solarisationszustand aufweisen. Das Gegenteil war der Fall.

B. Die durch Belichtung direkt erzielbare Schwärzung nimmt bekanntlich ständig zu, resp. nähert sich einem Maximalwert; das dunkle photochemische Zersetzungsprodukt, das sog. Photohaloid, kann demnach nicht mit der latenten Bildsubstanz identifiziert werden, wohl aber mit der Substanz des solarisierten Bildes. Es besteht, was schon von Abegg, Lorenz, Luther u. a. als möglich angesehen und von Lüppo-Cramer, Baur und Sichling und besonders von W. Reinders[6]) nachgewiesen worden ist, aus einer festen Lösung bzw. Adsorptionsverbindung von Silber in Halogensilber. Da nun die Photohaloide durch ultrarote Strahlen aufgehellt werden („Ritter-Effekt"), d. h. in Haloid und Oxyverbindungen übergehen, dürfen wir annehmen, daß die Wirkung von ultraroten Strahlen auf eine solarisierte Schicht in der Hervorrufung des Prozesses $C \rightarrow B$ besteht.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1914. Heft 1.

Über progressive und regressive Vorgänge an Halogensilberschichten.

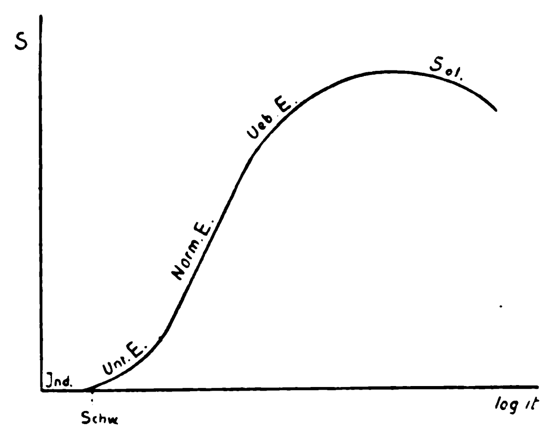
Von

Max Volmer und Karl Schaum.

Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Einleitung.

Die in der photographischen Schwärzungskurve (Figur 1) zum Ausdruck kommenden Tatsachen beweisen, daß die Substanz des latenten Bildes selbst lichtempfindlich ist und durch Lichtwirkung



Figur 1.

zerstört, d. h. in einen nicht entwicklungsfähigen Stoff übergeführt wird; andernfalls könnte die Kurve kein Maximum und kein absteigendes Stück aufweisen. Es verlaufen demnach beim Belichten des Halogensilbers zwei Vorgänge nacheinander, die zunächst durch das Schema

A	$\longrightarrow$	B	$\longrightarrow$	C
Halogensilber		entwicklungsfähige Substanz des latenten Bildes		nicht entwicklungsfähige Substanz des solarisierten Bildes

ausgedrückt werden mögen.[1]) Über die Natur des Stoffes B läßt sich zurzeit mit Sicherheit nur sagen, daß er (wie die Zerstörbarkeit des latenten Bildes durch chemische Agenzien, die Entwick-

Ultrarote Strahlen vermögen also die vollständige Regression $C \rightarrow B \rightarrow A$ zu bewirken. Bei einem bestimmten Mengenverhältnis zwischen B und C werden die beiden Teilprozesse $C \rightarrow B$ und $B \rightarrow C$ sich gerade kompensieren; ultrarote Strahlen bewirken dann scheinbar keine Veränderung; das ist, wie wir fanden, der Fall, wenn die Vorbelichtung nahezu bis zum Maximum der Entwicklungsfähigkeit ausgedehnt wird. Unterhalb dieser Grenze tritt Verminderung der Entwicklungsfähigkeit („Herschel-Effekt"), oberhalb derselben Vermehrung („Ritter-Effekt" in weiterem Sinne) auf.

Es entsteht die Frage, ob eine regressive Wirkung nur bei ultraroten Strahlen vorkommt, oder ob sie auch von anderen Spektralbezirken bewirkt wird. Wie M. Volmer mittels einer Apparatur, die im wesentlichen aus einer Salvionischen Mikrowaage bestand (s. Taf. II, Fig. 5), gezeigt hat, werden metallisches Silber resp. durch Licht teilweise reduziertes Bromsilber durch Brom, dessen Druck so gering ist, daß im Dunkeln die Reaktion nur sehr langsam erfolgt, auch in kurzwelligem Licht schnell und vollständig bromiert; die Wirkung des Lichtes auf Halogensilber muß also allgemein durch das Schema $A \rightleftarrows B \rightleftarrows C$ ausgedrückt werden (vgl. darüber die demnächst erscheinende Mitteilung von M. Volmer). Unter den gewöhnlichen Bedingungen ist die Reversibilität infolge Halogenverlustes nur eine partielle. Der Herschel-Effekt kann also auch in anderen Spektralgebieten auftreten; wie auch Versuche von M. P. Villard[7]) (nach denen nur das Grün unwirksam ist) beweisen; doch ist er dort infolge der starken progressiven Vorgänge sehr viel schwieriger zu beobachten. Eine eingehende Untersuchung dieser Frage wird später an dieser Stelle veröffentlicht werden.

Die anomale photographische Summation und der Clayden-Effekt.

Wird eine photographische Schicht nacheinander von zwei verschiedenen Agenzien affiziert, so ist der Gesamteffekt, d. h. die latente Schwärzung, abhängig von der Reihenfolge der Einwirkungen, wie zahlreiche Forscher fanden[8]), und zwar wird in der Reihe: „Druck (Scherung), Röntgenstrahlen, Lichtstöße, gewöhnliches (kontinuierliches) Licht" jedes vorhergehende Agens durch die Wirkung jedes nachfolgenden beinträchtigt („Woodsche Reihe"); bei umgekehrter Reihenfolge tritt dagegen keine Beeinträchtigung auf. Waren die beiden Einwirkungen nicht weit vom Schwellenwert entfernt, so sind keine Anomalien zu beobachten; waren sie jedoch

kräftig, so erreicht die Gesamtwirkung nicht den Wert, den sie bei umgekehrter Reihenfolge aufweisen würde, und es sind folgende Fälle „anomaler photographischer Summation“ möglich:

I	II	III	IV
$S_{v+n} < S_{n+v}$	$S_{v+n} < S_{n+v}$	$S_{v+n} < S_{n+v}$	$S_{v+n} < S_{n+v}$
$S_{v+n} > S_n$	$S_{v+n} < S_n$	$S_{v+n} > S_n$	$S_{v+n} < S_n$
$S_{v+n} > S_v$	$S_{v+n} > S_v$	$S_{v+n} < S_v$	$S_{v+n} < S_v$
Unvollkommene Summation	Partielle Umkehrungen (der Nachbelichtung)	Partielle Umkehrungen (der Vorbelichtung)	Totale Umkehrung

Es bedeutet: S_v die durch die erste Einwirkung allein, S_n die durch die zweite Einwirkung allein, S_{v+n} die durch beide Einwirkungen zusammen, S_{n+v} die bei umgekehrter Reihenfolge durch die beiden nämlichen Einwirkungen erreichte latente Schwärzung.

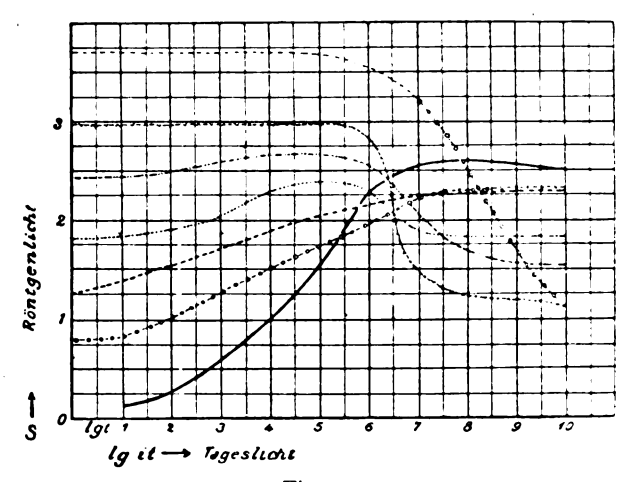
Die Figur a auf Tafel I zeigt die Erscheinungen bei der sukzessiven Einwirkung von verschiedenen Agenzien bei geänderter Intensität und in der Abhängigkeit von der Reihenfolge.

Vergleichen wir die Reihenfolge der Werte für die Schwärzungsmaxima in Figur 2 mit der Reihenfolge in der Woodschen Reihe, so finden wir völlige Übereinstimmung. Schwache Lichtstöße (Funkenlicht geringer Intensität) steht in seiner Wirksamkeit dem gewöhnlichen Licht nahe, was auch in seiner Schwärzungskurve (Figur 2, II) zum Ausdruck kommt. Auch für intensive und schwache Röntgenstrahlen scheint die gleiche Beziehung zu bestehen; darauf sind wahrscheinlich die widersprechenden Angaben über die Existenz von Röntgenstrahlensolarisation zurückzuführen, die von Schaum und von Eykmann behauptet, von Precht und von Hausmann bestritten wurde.[9]) Die Kurve für Druck (Scherung) läßt sich leider nicht genau ermitteln, wie K. Schaum und W. Braun zeigten[10]); man darf aber aus den vorliegenden Messungsversuchen schließen, daß sie ein hohes Maximum hat und sehr steil verläuft.

Auf Grund unserer Beobachtungen können wir den Satz aufstellen, daß die Anomalie bei photographischer Summation um so größer ist, je verschiedener die Schwärzungskurven der betreffenden Agenzien gestaltet sind.

Da R. Luther und W. A. Uschkoff im Gegensatz zu M. P. Villard[11]) keine Schwächung der Röntgenstrahlenwirkung, sondern nur die unvollkommene Summation und die Umkehrung der Nachbelichtung bekommen hatten, schien es uns erwünscht, für diesen Fall der Superpositionswirkungen Schwärzungsmessungen durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden sechs Platten mit verschiedenen Mengen von Röntgenstrahlen vorbelichtet und dann in

einem Röhrenphotometer von 10 Feldern mit einer bei allen Platten gleichen Menge von Tageslicht nachbestrahlt; eine weitere Platte wurde in diesem Photometer nur der gleichen Tageslichtmenge ausgesetzt. Die Figur 3 zeigt die Schwärzungskurven für die sieben Platten. Die für die doppelt bestrahlten Platten geltenden aufsteigenden Stücke unterhalb der Tageslichtkurve bedeuten den Fall II der Tabelle S. 7, absteigende Stücke oberhalb der Tageslichtkurve den Fall III, absteigende Stücke unterhalb der Tageslichtkurve den Fall IV. Die Umkehrungserscheinungen,



Figur 3.

besonders die Fälle III und IV, werden als „Clayden-Effekt" bezeichnet.

Es war zu erwarten, daß bei gleichwertiger, d. h. gleiche latente Schwärzung gebender Vorbehandlung mit verschiedenen Agenzien und gleichwertiger Nachbestrahlung mit gewöhnlichem Licht verschiedene Gesamtwirkungen erhalten werden. Um diese Schlußfolgerung zu prüfen, wurden Platten zur Hälfte mit Röntgenstrahlen, zur Hälfte mit Funkenlicht, und zwar stufenweise, behandelt, sodann wurde in jeder Plattenhälfte ein senkrecht zu den Stufen gelegener Teil mit der gleichen Tageslichtmenge bestrahlt. Darauf wurden in der Röntgen- und in der Funkenreihe Stufen gleicher primärer Schwärzung aufgesucht und die Effekte in ihren doppelt belichteten Partien untersucht. Gleiche Versuche wurden nach Vorbelichtung mit starkem und mit schwachem Funkenlicht ausgeführt. Wir fanden, daß gleichwertige Wirkungen, erhalten durch ver-

schiedene Energiearten, bei gleicher Nachbelichtung dann die geringste latente Schwärzung liefern, wenn die Schwärzungskurven die größte Verschiedenheit zeigen.

Mit der theoretischen Erklärung dieser interessanten Erscheinungen (soweit sie bekannt waren), haben sich zahlreiche Forscher beschäftigt. Zunächst sei bemerkt, daß die von Lüppo-Cramer[12]) als wesentlich angesehene „Lichtzerstäubung" des Halogensilbers nicht ausschlaggebend sein kann, da nach unseren Versuchen die Effekte auch nach primärer Fixierung zu beobachten sind. Ferner konnten wir an bindemittelfreien Schichten feststellen, daß die Gelatine zur Hervorbringung der Erscheinungen nicht unbedingt erforderlich ist. — Wood, Precht u. a. nahmen an, daß durch die Wirkung des ersten Agens die „Empfindlichkeit" der Platte verringert werde; auf das Unzutreffende dieser Interpretation haben M. P. Villard und besonders A. P. H. Trivelli[13]) eingehend hingewiesen. Der letztgenannte Autor hat wesentlich zur Bearbeitung des eigenartigen Gebietes angeregt und zu seiner Aufklärung beigetragen, wenn er auch zu weit ging, indem er sowohl den Clayden-Effekt wie auch den Herschel-Effekt (Umkehrung durch ultrarote Strahlen) durch eine starke Begünstigung des Vorganges $B \rightarrow C$ interpretierte. Villard, dem wir wertvolles experimentelles Material verdanken, schreibt beide Phänomene dem Vorgang $B \rightarrow A$ zu. Wir haben nachgewiesen, daß die Erklärung Trivellis nur für den Clayden-Effekt, die Auffassung Villards nur für den Herschel-Effekt richtig ist. Man hat ein Kriterium für den begünstigten Vorgang in dem Verhalten der doppelt bestrahlten Schicht gegen eine weitere, dritte Belichtung: wurde die Reaktion $B \rightarrow C$ begünstigt, so bringt eine weitere Belichtung mit gewöhnlichem Licht eine weitere Abnahme der Entwicklungsfähigkeit hervor, während bei Bevorzugung der Reaktion $B \rightarrow A$ durch die dritte Belichtung eine Zunahme der Entwicklungsfähigkeit herbeigeführt wird. Da beim Clayden-Effekt durch weitere Belichtung die latente Schwärzung abnimmt, ist der Vorgang $B \rightarrow C$ die Ursache der Erscheinungen. Die Berechtigung dieser Auffassungen wird aus dem Folgenden noch deutlicher hervorgehen.

Im ersten Stadium der Einwirkung einer Strahlenart auf die Platte kann sich fast ausschließlich die Reaktion $A \rightarrow B$ abspielen. In diesem Intervall, das wir bis zum Schwellenwert rechnen dürfen, verschwinden tatsächlich die Unterschiede in den Wirkungen der verschiedenen Agenzien (vgl. Figur a, Tafel I). Haben diese bis zur Er-

reichung der nämlichen geringen Veränderung des Bromsilbers (bis zum Schwellenwert) eingewirkt, so ist offenbar in allen Fällen eine bestimmte Menge der einzelnen Energiearten absorbiert worden, die für die einzelnen Agenzien einen verschiedenen Bruchteil der auffallenden Energiemenge darstellt. Diese chemisch im Schwellenintervall umgewandelten Strahlungsmengen wählen wir als Einheiten für die betreffenden Energiearten, wie wir es oben beim Zusammenrücken der Schwärzungskurven getan haben. Ist nun unter dem Einfluß von verschiedenen Agenzien oberhalb des Schwellenwertes die gleiche Menge von B angesammelt, so werden die andern nach dem Schema möglichen progressiven und regressiven Reaktionen im allgemeinen in verschieden starkem Maße abgelaufen sein. Wie wir oben gesehen haben, ist — wenn wir von der Scherung absehen — die Ansammlung von B bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen am beträchtlichsten. Es wäre sehr wichtig, festzustellen, welche von den Reaktionen des Schemas unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen begünstigt werden oder, was auf das gleiche herauskommt, welche besonders deutlich in den Hintergrund treten. Für die Beantwortung dieser Frage gibt uns die Wirkung von ultraroten Strahlen auf vorbelichteten Platten einen deutlichen Anhalt; da hierbei die Aufhellung nach Vorbelichtung mit Röntgenstrahlen weit leichter und kräftiger erfolgt, als nach Vorbelichtung mit Tageslicht (vgl. Figur c und d, Tafel I), muß man schließen, daß der C-Gehalt der Röntgenplatte kleiner ist, als der der Tageslichtplatte; denn ultrarote Strahlen bewirken, wie wir gezeigt haben, die Reaktion $C \rightarrow B \rightarrow A$; der B-Gehalt ändert sich also da am meisten, d. h. die Aufhellung erfolgt da am schnellsten und stärksten, wo der C-Gehalt am geringsten ist. Wir dürfen also schließen, daß bei Röntgenstrahlen die Reaktion $B \rightarrow C$ eine geringe Geschwindigkeit hat und daß dieser Prozeß der Woodschen Reihe entsprechend bei Funkenlicht mit mittlerer, bei kontinuierlichem (Tages-)Licht mit der relativ größten Geschwindigkeit verläuft.

Für zwei Platten, deren eine (1) mit Röntgenstrahlen, deren andere (2) mit Tageslicht bis zu gleichem B-Gehalt (also bei zu gleicher latenter Schwärzung) im normalen Belichtungsintervall belichtet sind, gelten nach den vorstehenden Ausführungen die Beziehungen

$$A_1 > A_2; \quad B_1 = B_2; \quad C_1 < C_2.$$

Da der geringe Unterschied im A-Gehalt anfangs nicht in Betracht kommt, liegt der wesentliche Unterschied der beiden Platten

im C-Gehalt. Lassen wir jetzt auf beide Schichten eine kleine Menge von Tageslicht einwirken, so erfolgen die Vorgänge

$$1.\ A_1 \rightleftarrows B_1 \rightleftarrows C_1,$$
$$2.\ A_2 \rightleftarrows B_2 \rightleftarrows C_2;$$

da $C_1 < C_2$ ist, so muß der Umsatz $B_1 \rightarrow C_1$ größer sein, als der Umsatz $B_2 \rightarrow C_2$; es muß also nach der Belichtung $B_1' < B_2'$ sein, die Platte 1 also eine geringere Schwärzung ergeben, als die Platte 2.

Wird die mit Röntgenstrahlen vorbelichtete Platte einer längeren Nachbelichtung mit gewöhnlichem Licht ausgesetzt, so daß auch die anderen in dem Schema angegebenen Prozesse, besonders der Vorgang $A \rightarrow B$, in höherem Grade zur Geltung kommen, so wird die latente Schwärzung bedingt sein durch die totale Änderung des B-Gehaltes; je nachdem $\Delta B \gtreqless 0$ ist, wird die durch sukzessive Wirkung von Röntgenstrahlen und gewöhnlichem Licht erreichbare Schwärzung größer, gleich oder kleiner sein, als die durch die Wirkung der Röntgenstrahlung allein bedingte. In dieser Weise sind alle anomalen Summationserscheinungen zu deuten. Ganz analoge Überlegungen zeigen, daß die Umkehrung der Reihenfolge der Bestrahlungen die durch sukzessive Einwirkung der Agenzien erzielbaren latenten Schwärzungen niemals anomal kleine Werte haben können.

Zu den gleichen Schlüssen kann man auf Grund reaktionskinetischer Überlegungen kommen, für die von H. M. Elder die Grundbedingungen, sowie von K. Schaum und M. Volmer an der Hand der Rakowskischen reaktionskinetischen Berechnungen die näheren Durchführungen gegeben worden sind[1]); da man aber infolge der Kompliziertheit des lichtempfindlichen Systems usw. nur zu qualitativen Beziehungen gelangen kann, begnügen wir uns mit diesem Hinweis.

Auf einer mit gewöhnlichem Licht bis zur Solarisation belichteten Platte bringt ultrarote Strahlung, wie wir oben sahen, wieder eine Vermehrung der latenten Schwärzung hervor, und zwar durch Herbeiführung des Vorganges $C \rightarrow B$. Auch durch Druck, Röntgenstrahlen und Funkenlicht kann man, wie wir gefunden haben (vgl. z. B. Figur 1—3, Tafel II) auf einer mit Tageslicht solarisierend bestrahlten Schicht wieder eine Erhöhung der Entwicklungsfähigkeit hervorrufen; da die dazu nötigen Strahlen- usw. Mengen viel zu klein sind, um über das Gebiet des Solarisationsmaximums



hinauszuführen, kommt auch hier ein *B* vermehrender Vorgang unseres Schemas in Frage; ob es sich, wie bei der Ultrarotwirkung um den Prozeß $C \rightarrow B$, oder ob es sich hier um den Vorgang $A \rightarrow B$ handelt, entschied der folgende Versuch: die doppelt (mit gewöhnlichem Licht bis zur Solarisation und dann teilweise mit Röntgenstrahlen) belichtete Partie der Platte wurde in ihrer Gesamtheit nochmals dem Tageslicht ausgesetzt; es erweist sich der Teil, der mit Röntgenstrahlen behandelt war, als am stärksten solarisiert; in ihm muß also bei der Röntgenbestrahlung die Reaktion $A \rightarrow B$ in erheblichem Maße stattgefunden haben. Führen wir einen ganz analogen Versuch mit Ultrarotlicht an Stelle der Röntgenstrahlen aus, so finden wir, daß die dreifach bestrahlte Partie den niedrigsten Solarisationszustand aufweist, wie es angesichts der durch Ultrarotlicht herbeigeführten Reaktion zu erwarten war.

Starkes Funkenlicht steht, wie wir sahen, in seiner Wirksamkeit den Röntgenstrahlen nahe, schwaches dagegen dem gewöhnlichen Licht. Kopiert man mittels Funkenlichts ein Negativ auf eine solarisierte Platte und geht dabei mit dem Funken nahe an das Negativ heran, so erhält man bei der Entwicklung in den Partien, die sich am nächsten am Funken befunden hatten, ein Positiv, in weiter entfernt gelegenen Stellen, die ziemlich schwaches Licht erhalten hatten, ein Negativ (Figur 4, Tafel II).

Über die spektrale Empfindlichkeit des Clayden-Effektes sei noch folgendes bemerkt. Villard hat gezeigt, daß zur Hervorbringung des Effektes unter geeigneten Bedingungen alle Strahlen vom Ultrarot bis zum Ultraviolett mit Ausnahme einer Zone im Grün wirksam sind. Quantitative Messungen in dieser Richtung sind im Gange und werden später an dieser Stelle veröffentlicht werden.

Die sogenannte Tageslichtentwicklung.

Zehnder, Villard, Luther und Uschkoff sowie Lüppo-Cramer[14]) haben beobachtet, daß Plattenstellen, die mit Röntgenstrahlen oder Funkenlicht vorbehandelt waren, sich bei nachheriger Bestrahlung mit Tageslicht dunkler färben, als die nicht vorbelichteten Partien. Wir konnten das gleiche für Scherung mit darauffolgender Tagesbelichtung feststellen. Diese Erscheinungen lassen sich an der Hand unseres Schemas ebenfalls leicht erklären: Die vorbehandelten Stellen haben einen hohen Gehalt an *B*, während der an *C* gering ist; bei der Einwirkung von Tageslicht treten auf

der ganzen Platte die Vorgänge $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow C$ ein; der Gehalt an C, d. h. an der dunklen Substanz des solarisierten Lichteindrucks, muß naturgemäß an den Stellen, die von vornherein einen relativ hohen Gehalt an B hatten, den höchsten Wert annehmen. Bei gewissen Plattensorten treten außer Helligkeits- auch Farbenunterschiede auf; bei bindemittelfreien Schichten bekommt man nur Helligkeitsdifferenzen. Die Tageslichtentwicklung einer mit gewöhnlichem Licht vorbehandelten Plattenstelle unter bromabsorbierenden Lösungen nach Lüppo-Cramer (nach unseren Versuchen reicht Wasser aus) stimmt mit unserer Auffassung durchaus überein.

Zusammenfassung.

1. Verschiedene Agenzien (Druck, Röntgenstrahlen, Funkenlicht, gewöhnliches Licht) bedingen eine verschieden starke Anreicherung der entwicklungsfähigen Substanz des latenten Bildes, was in dem verschiedenen Steilheitsgrad und in der verschiedenen Höhe der Maxima der Schwärzungskurven zum Ausdruck kommt.

2. Die Anomalie, welche bei der Summation von Wirkungen zweier verschiedener Agenzien auftritt, ist um so größer, je verschiedener die Schwärzungskurven der betreffenden Agenzien gestaltet sind.

3. Gleichwertige (d. h. gleiche latente Schwärzung gebende) Wirkungen, die durch verschiedene Agenzien erhalten wurden, liefern bei gleicher Nachbelichtung dann die geringste latente Schwärzung, wenn die Schwärzungskurven für die beiden Agenzien die größte Verschiedenheit zeigen.

4. Ultrarote Strahlen vermögen sowohl die nichtentwicklungsfähige Substanz des solarisierten Bildes in die entwicklungsfähige des latenten Bildes wie auch diese in das ursprüngliche Halogensilber zurückzuverwandeln.

5. Der Mechanismus des photochemischen Vorgangs an Halogensilberschichten läßt sich am besten interpretieren durch das Schema $A \rightleftarrows B \rightleftarrows C$, in dem A Halogensilber, B entwicklungsfähige Substanz und C nichtentwicklungsfähige (solarisierte) Substanz bedeuten. Der Herschel-Effekt beruht auf Begünstigung des Teilprozesses $B \rightarrow A$, der Ritter-Effekt (im weiteren Sinne) auf Begünstigung des Teilprozesses $C \rightarrow B$, der Clayden-Effekt auf Begünstigung des Teilprozesses $B \rightarrow C$.

Anmerkungen.

1) Vgl K. Schaum, Zeitschr. f. Elektrochemie **14.** 483. 1908; M. Volmer, Photographische Umkehrungserscheinungen. Leipziger Dissertation 1910.

2) J. Precht, Archiv f. wiss. Phot. **1.** 260. 1899.

3) G. Millochau, C. R. **142.** 1407; **143.** 118. 1906.

4) Lüppo-Cramer, Das latente Bild. Halle 1911, S. 44 ff.; W. D. Bancroft, Journ. Phys. Chem. **14.** 303. 1910.

5) Claudet, Ann. chim. phys. 1848 (3. série).

6) W. Reinders, Z. phys. Chem. **77.** 213, 356, 677. 1911. Daselbst wird auch die ältere Literatur angeführt.

7) M. P. Villard, Les Rayons X et la Phot. (Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nat.) Paris 1899—1900. C. R. 128. 237. 1899.

8) Vgl. K. Schaum, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13.** 676. 1911; M. Volmer, s. Anm. 1; A. P. H. Trivelli, s. Anm. 13.

9) Literatur bei M. Volmer, s. Anm. 1.

10) K. Schaum, Eders Jahrb. 1903, 193.

11) R. Luther u. W. A. Uschkoff, Phys. Z. **4.** 866. 1903; M. P. Villard, s. Anm. 7.

12) Lüppo-Cramer, s. Anm. 4, S. 55 ff.

13) M. P. Villard, s. Anm. 7; A. P. H. Trivelli, Diese Zeitschr. **6.** 197, 237, 273. 1908.

14) Lit. bei Lüppo-Cramer, s. Anm. 4, S. 9.

Leipzig, Photochem. Abteilung des Phys.-chem. Instituts, 1910.
Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, 1914.

Die photographische Umrißzeichnung (Silhouettage).

Von

Dr. A. Kühl, München.

Mit einer Tafel.

Der Aufsatz des Herrn Dr. K. Groes-Petersen: „Über die Schatten während einer Sonnenfinsternis" (Astron. Nachr. Nr. 4697) enthält in Figur 3, Tafel III eine Abbildung, welche an gewisse photographische Sonnenaufnahmen erinnert. Man sieht das Bild der Kreisscheibe umrahmt von einer verhältnismäßig scharfen, hellen Linie, gewissermaßen als habe die photographische Platte den Umriß der hellen Scheibe ganz besonders deutlich nachgezeichnet. In der zitierten Abbildung, der extrafokalen Aufnahme einer weißen Scheibe, kann dieser Rand nach den bisherigen Untersuchungen über Kontrasterscheinungen (vgl. die Bemerk. des Herrn Geh. Rat v. Seeliger zu obigem Aufsatz in Astron. Nachr. Nr. 4704) nicht wundernehmen. Die äußerlich gleiche Erscheinung bei fokalen Aufnahmen der Sonne oder anderer sehr heller Gebilde gehört jedoch einem ganz andern Gebiet an und wiewohl bisher manche

Erklärungsversuche gemacht sind, scheinen sie mir nur zum Teil den Tatsachen zu entsprechen. Die mir zur Kenntnis gelangten Arbeiten über diesen Gegenstand, auf die ich im folgenden zurückkomme, sind die Aufsätze des Herrn A. **Guébhard**: „Sur la cause du silhouettage photographique“ etc. (Comptes rendus 1905, T. 140, S. 715, 816, 1334, 1446) und eine kurze Bemerkung über die Abbildung einer ringförmigen Sonnenfinsternis im Bull. de la Soc. astr. de France, 1912, S. 174.

Die gelegentlich der part. Sonnenfinsternis 1912 mit dem photographischen Refraktor ($f = 125$ cm) der Münchner Sternwarte erhaltenen Aufnahmen der Sonnensichel zeigen, da mir die Bedingungen für Sonnenaufnahmen nicht genügend vertraut waren, sämtlich jene Erscheinung, die wir als photographische Umrißzeichnung benennen. Als Beispiel füge ich in Figur 1 der Tafel III die (wie Figur 2, 3, 4, 5) dreifach vergrößerte Reproduktion des **Negativs** einer dieser Sonnenaufnahmen an; der innere Rand der Sichel ist durch eine scharfe, wie mit der Reißfeder gezogene Linie begrenzt — die Umgrenzung des äußeren Sonnenrandes ist in ähnlicher, aber minder scharfer Weise hervorgehoben.

Die Erklärung der Erscheinung ergibt sich durch den Versuch, sie nachzuahmen, von selbst. Zunächst photographierte ich eine Reihe weißer Papierflächen, die auf schwarzem Papieruntergrund befestigt waren und von diffusem Tageslicht beleuchtet wurden, bei verschiedenster Expositionsdauer ohne den geringsten Erfolg. In Vermutung der richtigen Lösung verstärkte ich den Intensitätsunterschied zwischen der hellen Fläche und dem dunklen Hintergrund durch die folgende einfache Anordnung. An die Stelle des Objektivschiebers eines durch eine Bogenlampe bedienten Projektionsapparates setzte ich eine Mattscheibe, die auf der Vorderseite durch eine undurchsichtige Blechmaske mit entsprechenden Ausschnitten bedeckt war. Diese hellen Flächenausschnitte wurden aus etwa 2 m Entfernung mit einer guten Landschaftskamera photographiert. In den zur Erläuterung des Verlaufs der Erscheinung beigefügten Figuren 2—4 bestand der Maskenausschnitt in einem Dreieck, umgeben von einigen kleinen, als künstliche Sterne gedachten Löchern. Figur 2 gibt die Darstellung des Negativs bei einer Belichtungsdauer von 2 Sek., Figur 3 entspricht der Belichtungsdauer von 3 Min. und Figur 4 einer solchen von 30 Min. Während die etwa normal belichtete Aufnahme (Figur 2) nicht die leiseste Spur der Umrißzeichnung erkennen läßt, zeigt die stark überbelichtete Auf-

nahme (Figur 3) bereits beginnende Wiederaufhellung (Solarisation) des Dreieckbildes und läßt, wenn auch sehr schwer erkennbar, die ersten Spuren der Umrißzeichnung hervortreten, während die Sternbildchen gegenüber Figur 2 stark verbreitert erscheinen. Figur 4 endlich zeigt bei stark vorgeschrittener Solarisation des Hauptbildes sehr deutlich die photographische Umrißzeichnung; zugleich erkennt man in den Sternbildchen, besonders gut in dem größten unter der Basismitte des Dreiecks, die Solarisation des primären Bildes.

Unmittelbar aus dem Anblick der Versuchsergebnisse folgt mithin: Die photographische Umrißzeichnung tritt erst ein bei fortgeschrittener Solarisation des Hauptbildes und wird hervorgerufen durch eine Lichtverteilung außerhalb des Bildes, deren Intensität so schwach ist gegenüber dem Hauptbilde, daß sie bei der nach mehrtausendfacher Überbelichtung erfolgten Solarisation des Hauptbildes, noch eine normale Schwärzung ergibt.

Zu dem gleichen Ergebnis wurde, wie ich nachträglich bemerkte, Herr Guébhard durch seine Versuche (l. c.) geführt. In der Beantwortung der Frage nach der Herkunft der schwachen Intensitätsverteilung außerhalb des Bildes jedoch komme ich zu erheblich abweichender Ansicht.

Anfänglich vertrat Herr Guébhard die Meinung, daß die Lichtverteilung außerhalb des Bildes von Reflexionen an der Rückwand der photographischen Glasplatte herrühre, jenen Reflexionen, welche bei gewöhnlichen Platten (Figur 2 – 4) die ausgedehnten „Lichthöfe“ um helle Objekte hervorrufen. Er ließ diese Ansicht jedoch fallen, sobald er bemerkte, daß die Umrißzeichnung sich in gleicher Weise auf lichtempfindlichem Papier erhalten läßt. In der Tat zeigt eine Aufnahme mit einer sogenannten lichthoffreien Platte (Figur 1 u. 5), daß die Umrißzeichnung, wiewohl der Lichthof fast vollständig fehlt (das große Dreieck in Figur 5 ist sogar $2^1/_2$ fach so lange belichtet als Figur 4), in keiner Weise beeinträchtigt wurde, vielmehr durch das Fehlen der störenden Schwärzung des Lichthofs um so klarer hervortritt. Da es sich somit scheinbar um einen Vorgang in der lichtempfindlichen Schicht handelt, wurde Herr Guébhard darauf geführt, jene außerhalb des Bildes liegende Intensitätsverteilung der Insolation zuzuschreiben, also der Eigentümlichkeit, daß die Lichtwirkung auf der Platte nicht streng an den Ort des Auftreffens gebunden ist, sondern sich durch Reflexion an den Silberkörnern der Schicht auf die nächste Umgebung aus-

breitet. Eine Bestätigung dieser Vermutung erblickte er darin, daß die Umrißzeichnung auch auftrat, wenn er eine Platte durch eine mit Ausschnitten versehene Papiermaske bedeckte und genügend lange dem Tageslicht aussetzte.

Gegen diese Erklärung läßt sich folgendes sagen: Selbst wenn durch Insolationswirkung eine Umrißzeichnung möglich wäre, müßte sie eine bedeutend geringere Strichbreite haben, als alle von mir erhaltenen Bilder und jene Abbildung im Bull. astron. zeigen. Scheiner weist in der „Photographie der Gestirne“ (S. 220) durch eine einfache und einwandfreie Versuchsanordnung nach, daß ein Sternbildchen bei eintretender Solarisation des Hauptbildes durch Insolation nur 0,07 mm Radienvergrößerung erhält, während z. B. die Strichbreite der Sonnensichel (Figur 1) auf der Originalplatte 0,56 mm beträgt.

Zur weiteren Prüfung habe ich die oben erwähnten Belichtungsversuche des Herrn Guébhard wiederholt und gefunden, daß auf diese Weise unter Umständen eine Umrißzeichnung erhalten werden kann, aber nur dann, wenn die Maske nicht genügend fest auf der Platte liegt, derart, daß unter den Rändern der Ausschnitte schmale Halbschattenlinien entstehen, welche bei der Entwicklung nach eintretender Solarisation des Hauptbildes noch normale Schwärzung ergeben. Alle Versuche jedoch, bei denen mit aller Sorgfalt darauf geachtet wurde, daß die Maske (ich wählte Stanniolblätter) allseitig fest gegen die Schicht gedrückt war, ergaben, wie Figur 6 zeigt, auch bei völliger Solarisation des Hauptbildes keine Spur der Umrißzeichnung. Wenn auch die Insolation mitwirken mag, so kommt ihr mithin jedenfalls zum Zustandekommen der Erscheinung eine durchaus untergeordnete Wirkung zu.

Es bleibt so zur Erklärung der die Umrißzeichnung hervorrufenden schwachen Intensitätsverteilung außerhalb des eigentlichen Bildes genau wie bei der Erklärung der Verbreiterung der Sternscheibchen mit wachsender Expositionsdauer (vgl. Scheiner l. c.) nur der Hinweis auf die unregelmäßigen Objektivfehler: Rauhigkeit der Flächen, kleine Bläschen und Schlieren. Sie lenken bei dem Strahlendurchgang winzige und für visuelle Zwecke gänzlich unbedeutende Bruchteile des Lichts vom Bildpunkte ab und rufen eine Lichtverteilung über das ganze Gesichtsfeld hervor, die fürs Auge völlig unsichtbar ist, aber für photographische Daueraufnahmen merkbar wird. Der Abfall dieser Intensitätsverteilung ist am Bildrande sehr steil (vgl. die von Scheiner gemutmaßte Kurve) und

nähert sich später asymptotisch dem Werte Null. Um den Zusammenhang zwischen der Verbreiterung der Sternscheibchen und der photographischen Umrißzeichnung recht deutlich hervortreten zu lassen, habe ich mit dem Dreieck in den Figuren 2, 3, 4 u. 6 zugleich einige künstliche Sterne aufgenommen und schon oben auf deren Aussehen hingewiesen. Den bindendsten Grund für die Identität beider Erscheinungen aber sehe ich darin, daß Scheiner für den Radienzuwachs der Sternscheibchen bei beginnender Solarisation des primären Bildchens für zwei ganz verschiedene Instrumente (34 cm und 8,2 cm Öffnung) 0,47 mm bzw. 0,44 mm findet, während die Strichbreite an dem Innenrand der Sonnensichel am Original 0,56 mm beträgt, also von durchaus derselben Größenordnung ist.

Da nach Messungen von Scheiner das Verhältnis der Intensität, welche die Verbreiterung der Sternscheibchen hervorruft, zur Intensität des Hauptbildes etwa $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{5000}$ ist, so wird zugleich verständlich, warum die photographische Umrißzeichnung auch bei Daueraufnahmen nur in Ausnahmefällen in Erscheinung tritt und warum im besonderen mein Versuch mit weißen Papierfiguren auf schwarzem Grunde mißlingen mußte: die Helligkeit des „dunklen" Hintergrundes ist für die geringe Intensität der fraglichen Lichtverteilung meist viel zu stark, so daß bald nach beginnender Solarisation des hellen Bildes auch der Hintergrund solarisiert.

Die bei Aufnahme sehr heller Objekte beobachtete photographische Umrißzeichnung tritt nach vorstehenden Ausführungen nur ein nach begonnener Solarisation des Hauptbildes infolge starker Überbelichtung und wird hervorgerufen durch die lichtzerstreuende Wirkung der optischen Teile der Aufnahmeinstrumente. Sie ist ihrem Wesen nach dieselbe Erscheinung, welche wir in der zunehmenden Verbreiterung der Sternscheibchen bei wachsender Exposition seit langem kennen. Umgekehrt kann man die Übereinstimmung beider Erscheinungen, da für die photographische Umrißzeichnung keine andere als die angegebene Ursache erfindlich ist, als Bestätigung der von Scheiner (l. c.) über die Verbreiterung der Sternscheibchen gemachten Äußerungen ansehen.

München, 14. Januar 1914.

Eingegangen am 15. Januar 1914.



Sammelreferate.

Die theoretische Photochemie 1909—1913.

Von

Chr. Winther.

Die nachfolgende Darstellung bezweckt, ohne irgendwie auf Vollständigkeit Anspruch zu machen, einige Hauptlinien der Entwicklung darzustellen. Es ist dabei vor allem die erfreuliche Tatsache zu konstatieren, daß die quantitative Bearbeitung, die bis jetzt wesentlich auf den einen Teilnehmer der Lichtreaktion, auf den Stoff, beschränkt wurde, nunmehr auch dem zweiten Teilnehmer, der Strahlung, zugute kommt.

Intensitäts- und Absorptionsauffassung. Photochemische Extinktion.

In dem Streit zwischen der sogenannten „Intensitäts-“ und der „Absorptionsauffassung“ hat die letztere ganz allmählich den Sieg davon getragen. Die Entscheidung wurde nicht, wie erwartet, auf kinetischem Boden gewonnen. Daß die Formulierung der monomolekularen Reaktionen nach beiden Auffassungen identisch sein muß, war für die arbeitspeichernden Prozesse schon früher von Luther und Weigert[1]) abgeleitet worden und wurde für andere Reaktionen von Winther[2]) (vgl. Weigert[3]) nachgewiesen. Die später entdeckten bimolekularen Reaktionen, welche die Entscheidung herbeiführen sollten, sind in anderer Weise gedeutet worden (siehe weiter unten). Als Umstände, die besonders zum Sieg der Absorptionsauffassung beigetragen haben, sind zu nennen: die von Lazareff[4]) nachgewiesene Proportionalität zwischen der Ausbleichungsgeschwindigkeit gewisser Farbstoffe und ihrer Absorption für verschiedene Wellenlängen, und der von Weigert[5]) gebrachte Nachweis, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des mit Chlor sensibilisierten Ozons der vom Chlor absorbierten Lichtmenge proportional ist.

Wenn nun aber vorausgesetzt wird, daß die absorbierte Lichtmenge für die Geschehnisse verantwortlich ist, so tritt gleich die alte Frage in den Vordergrund: ob es eine photochemische Extinktion gibt oder nicht. Sämtliche auf diesen Punkt gerichtete neuere Untersuchungen stimmen darin überein, daß die Absorption photochemisch empfindlicher Mischungen nach der Mischungsregel berechnet werden kann, wenn keine chemischen Umwandlungen (Komplexbildungen) eintreten. Es ist dies für Chlorknallgas (Burgess und Chapman[6]), für Oxalsäure und Uranylsalz (Bruner und Kozak[7]), für die Edersche Flüssigkeit (Winther[8]) und für Chlor und Ozon (Weigert[9]), also für lauter arbeitleistende Prozesse, nachgewiesen worden. Für die arbeitspeichernden Prozesse scheinen dagegen andere Ansichten vorhanden zu sein. Coehn[10]) erklärt es geradezu als selbstverständlich, daß bei solchen Prozessen die chemische Absorption ein Zusatz zu — nicht ein Bruch-

teil von — der thermischen Absorption sein muß, und Weigert[11]) geht bei einer seinen Berechnungen von der gleichen Auffassung aus, ohne es ausdrücklich zu sagen. Eine Selbstverständlichkeit scheint jedoch gar nicht vorzuliegen. Dagegen ist es wichtig, zu bemerken, daß sämtliche oben genannte Lichtreaktionen, bei welchen eine photochemische Extinktion nicht gefunden wurde, solche katalytischer Art sind. Eine Untersuchung der Frage bei den arbeitspeichernden oder den damit analogen (direkten[12]) arbeitleistenden Lichtreaktionen wäre sehr erwünscht.

Definition und Messung der Lichtempfindlichkeit.

Für die auf die Einheit der einfallenden Lichtmenge bezogene Stoffumwandlung hat Leimbach[13]) den Namen Strahlungsempfindlichkeit", Henri und Wurmser[14]) die Bezeichnung „photochemische Suszeptibilität" vorgeschlagen. Es sieht jedoch so aus, als ob diese Größe wesentlich nur für die Praxis (Farbentechnik, Photometrie) Bedeutung hat, während die wissenschaftliche Photochemie mit der auf die Einheit der absorbierten Lichtmenge umgewandelte Stoffmenge zu rechnen hat. Für diese letztere Größe hat Warburg[15]) die Bezeichnung „spezifische photochemische Wirkung" vorgeschlagen. Meistens hat man jedoch, um reine Zahlen zu haben, anstatt der umgewandelten Stoffmengen die damit proportionalen Energiemengen in Rechnung gesetzt. So bedeutet die „photochemische Ausbeute" nach Warburg[16]) die der Umwandlung entsprechende Wärmetönung, auf die Einheit der absorbierten Lichtmenge bezogen. Andere Forscher vergleichen die nach der Quantentheorie für die Abspaltung eines Elektrons notwendige Energiemenge mit der bei der betreffenden Umwandlung absorbierten Energiemenge. Das von Einstein[17]) aufgestellte „photochemische Äquivalenzgesetz", wonach beide Größen einander gleich sein sollen, wenn keine merkliche, nicht von Ionisation begleitete Absorption vorliegt, wurde von Warburg[18]) für die Ozonisierung des Sauerstoffs bestätigt gefunden, und der gleiche Forscher hat später[19]) das gleiche Gesetz dazu benutzt, die Sauerstoffhemmung bei der photochemischen Desozonisierung zu erklären. Eine ähnliche Betrachtung wie die von Einstein verwendete wurde später von Stark[20]) dazu benutzt, die für eine gegebene Lichtreaktion notwendige kleinste Frequenz zu berechnen und die Gesetze der photochemischen Prozesse abzuleiten, während Winther[21]) mit ihrer Hilfe entscheiden wollte, ob eine gegebene Lichtreaktion in direkter oder indirekter Weise zustande kommt. Das damals sehr dürftige Material ergab vier Reaktionen, bei welchen die absorbierte Energie für die beobachtete Umwandlung nicht ausreicht (indirekte oder katalytische Lichtreaktionen), und vier andere, bei welchen genügende Energiemengen vorhanden waren (direkte Lichtreaktionen). Seitdem sind mehrere experimentelle Bestimmungen hinzugekommen. Namentlich Henri und Wurmser[22]) sowie Boll[23]) haben mittels verbesserter Versuchsanordnungen solche Messungen durchgeführt, wobei meistens sehr große „Quantenempfindlichkeiten" herauskamen.

Die Frage, ob die photochemische Ausbeute (oder die Quantenempfindlichkeit) von der Konzentration und der Temperatur unabhängig ist oder nicht, ist in der letzten Zeit mehrfach behandelt worden, sowohl theoretisch (Tian[24]), wie experimentell, wobei sich meistens eine solche Abhängigkeit ergeben hat. Bei der Umwandlung des o-Nitrobenzaldehyds in o-Nitrobenzoesäure (Weigert und Kummerer[25]), bei der Hydrolyse der Tetrachlorplatinwasserstoffsäure (Boll[26]), bei der Zersetzung des Hydroperoxyds (Tian[27]) und bei der Desozonisierung (Warburg[28]) wurde überall ein solches Fehlen der Proportionalität zwischen der absorbierten Lichtmenge und der umgewandelten Stoffmenge gefunden. Der zuerst bekannte Fall dieser Art, die Umwandlung von Anthrazen in Dianthrazen, wo die Ausbeute von Dianthrazen mit der Anthrazenkonzentration noch lange steigt, nachdem die Absorption vollständig geworden ist (Luther und Weigert[29]), gab dazu Anlaß, daß Byk[30]) und Weigert[31]), anstatt die umgewandelten Stoffmengen oder die damit proportionalen totalen Energiemengen die bei der Reaktion aufgespeicherten Arbeitsmengen auf thermodynamischem Wege zu bestimmen suchten. Dabei ging Weigert davon aus, daß der durch das Verhältnis der aufgespeicherten Arbeitsmenge zur totalen absorbierten Lichtmenge definierte „Ausnutzungsfaktor" für jeden Stoff eine Konstante ist, wogegen Byk durch Berechnung einiger von Luther und Weigert gegebenen Messungen (Anthrazen-Dianthrazen) Werte erhielt, die mit Temperatur und Konzentration sehr erheblich schwankten. Trotzdem hielt Weigert auch später[32]) an der Formulierung $E = kL$ fest (L absorbierte Lichtmenge, E aufgespeicherte freie Energie). Wie dem nun auch sei (vgl. oben „photochemische Ausbeute"), es läßt sich jedenfalls nach den Formeln von Byk und Weigert (die nahezu identisch sind) für jeden gegebenen Fall der Ausnutzungsfaktor experimentell bestimmen. Die erste experimentelle Durchführung dieses Programmes verdanken wir Weigert, der auch später[33]) eine Übersicht der bis jetzt vorliegenden Messungen des Ausnutzungsfaktors (und der photochemischen Ausbeute) gegeben hat:

Reaktion	Photochem. Ausbeute	Ausnutzungsfaktor
CO_2-Assimilation	98 bis 17 %	—
Anthrazen-Dianthr.	—	4,5 %
Lösl. S-Unlösl. S	0,24 %	—
NH_3-Zersetzung	2 %	0—2 %
Ozonbildung	46 %	27 %

Für die arbeitspeichernden Prozesse ist die Sachlage nach der grundlegenden Arbeit von Luther[34]) vollkommen klar, und die Messung der photochemischen Ausbeute (oder des Ausnutzungsfaktors) läuft nur auf die Überwindung der experimentellen Schwierigkeiten hinaus. Die arbeitleistenden Prozesse konnten aber erst dann in entsprechender Weise behandelt werden, als eine wohlbegründete Auffassung ihres Mechanismus entstanden war. Diese Auffassung, die „Stufentheorie", wie ich sie nennen möchte, geht weit in die Geschichte der Photochemie zurück, ist aber erst in den letzten Jahren recht zu Ehren gekommen

und als Grundlage für verschiedene spezielle Hypothesen benutzt worden. Sie geht davon aus, daß eine Lichtreaktion stets in wenigstens zwei Stufen verläuft, eine primäre Reaktion, die stets lichtempfindlich und stets arbeitspeichernd ist, und eine oder mehrere nicht lichtempfindliche Reaktionen, die mit der ersteren in verschiedener Weise verbunden sein können.

Über die Natur der primären Lichtprodukte herrschen verschiedene Meinungen. Nach Weigert[35]) bilden sich in vielen Fällen kolloide Kondensationskerne, die als Katalysatoren für die sekundäre Dunkelreaktion wirken. Die in dieser Weise zustande gekommenen Prozesse können auch durch Primärbelichtung des eigentlich lichtempfindlichen Stoffes eingeleitet werden (Winther[36]), zeigen nach der Verdunkelung eine Nachwirkung (bei der Zersetzung des Jodoforms von Plotnikow[37]), bei der Umwandlung des Styrols von Stobbe und Posnjak[38]), bei der Photobromierung des Toluols von Bruner und Lahozinski[39]) und bei der Umwandlung der Chromatgelatine von Mayer[40]) untersucht) und sind gegen Zusätze, sehr empfindlich (diese katalytischen Reaktionen sind mit den indirekten Lichtreaktionen nach Winther [siehe oben] identisch). Diese Auffassung erhielt durch die neueren ultramikroskopischen Untersuchungen, namentlich von Amann[41]) und Siedentopf[42]), eine sehr kräftige Stütze. Es wurde durch diese Arbeiten nachgewiesen, daß nach kurzdauernder Bestrahlung vieler Stoffe, sowohl von Lösungen als von festen Stoffen, eine kolloide „Lichtphase" auftritt, die sehr oft im Dunkeln wieder verschwindet. Dieser Nachweis gelang z. B. auch für die von jeher als photochemischer Katalysator bekannte Lösung von Kaliumferrocyanid (Kistiakowsky[43]).

In den übrigen Fällen, in denen die rein chemische Folgereaktion mit der primären Lichtreaktion gekoppelt ist, stellt Weigert über die Natur dieser primären Lichtreaktion keine Vermutungen auf. Andere Forscher, wie Stark[44]), Bodenstein[45]) und Winther[46]) nehmen dagegen an, daß die primäre Lichtreaktion stets in der Abspaltung eines Elektrons besteht, eine Vorstellung, die jedoch gar nicht eine darauf folgende Bildung eines kolloiden Katalysators verhindert. Daneben stellt Stark auch eine andere Klasse von Lichtreaktionen, die „thermophotochemischen Prozesse" auf, die dadurch zustande kommen, daß das absorbierende Molekül durch Aufnahme der einem Lichtquantum entsprechenden, sehr großen Energiemenge eine sehr hohe kinetische Energie erhält, um nachher, als Molekülstrahl, andere Moleküle durch Stoß zu zertrümmern.

Die lichtelektrische Wirkung wurde für das Chlor, daß ja ein sehr wichtiger photochemischer Katalysator ist, vergebens gesucht (Kümmell[47]), Ludlam[48]), für das Anthrazen dagegen nachgewiesen (Byk[49]), Volmer[50]), wogegen Farbstofflösungen nur dann eine Wirkung zeigen, wenn sie alt, d. h. heterogen sind (Plogmeier[51]). Weiter haben Lenard und Ramsauer[51a]) für einige Gase und Volmer[50]) für das Anthrazen gezeigt, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit bei niederen Wellenlängen als die photochemische Empfindlichkeit liegt. Die Bedeutung dieser Beobachtungen für die Theorie der Lichtwirkungen ist jedoch vielleicht so-

wohl von Lenard und Ramsauer als von anderen (z. B. Bodenstein[45]) etwas übertrieben worden. Vorausgesetzt, daß die primäre Lichtwirkung in der Abtrennung eines Elektrons besteht, so kann dieses Elektron entweder eine chemische Wirkung ausüben oder auch, wenn die Verhältnisse dafür günstig sind, sich an neutrale oder negative Moleküle anlagern, wodurch Ionen entstehen. Man darf aber nicht beides auf einmal verlangen. Da nun die kinetische Energie des Elektrons mit der Frequenz des auslösenden Lichtes linear ansteigt, so wird es verständlich, daß die (unter Aufnahme von freier Energie stattfindende) Bildung von Ionen besonders im äußersten Ultraviolett, die (unter Abgabe von freier Energie verlaufende) chemische Wirkung dagegen bei höheren Wellenlängen vor sich gehen muß.

Der von Luther und Kutscheroff[52]) versuchte Nachweis der primären Energieaufspeicherung ist trotz der fundamentalen Bedeutung des Versuches nicht weiter verfolgt worden. Dagegen bricht sich nach und nach die Überzeugung Bahn, daß diese primäre Potentialerhöhung, ob sie nun durch Elektronenabspaltung (Stark, Bodenstein), durch Aufnahme von Resonanzenergie (Luther[53]) oder durch Vermehrung des Lichtinhaltes (Baur[54]) zustande kommt, durch den Becquereleffekt (Ries[55]) in irgend einer Weise gemessen werden kann. Baur, der mit seinen Schülern zusammen eine ganze Reihe von Photoelementen untersucht hat, sucht den Lichtinhalt q durch Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der lichtempfindlichen Elektrode nach der Gleichung von Helmholtz

$$\pi = q + T\frac{d\pi}{dT}$$

zu ermitteln. Sowohl er als auch Luther kommen zu dem Ergebnis, daß nur ein Teil der aufgespeicherten Lichtenergie als freie Energie vorhanden ist, einen Schluß, zu welchem auch die Vorstellung der Elektronenabspaltung rein kinetisch führen muß.

Das quantitative Absorptionsgesetz.

Die vorliegenden Untersuchungen haben, wie schon gesagt, nicht zur Entscheidung der Frage geführt, ob die photochemische Ausbeute (oder der Ausnutzungsfaktor) von Temperatur und Konzentration unabhängig ist oder nicht. Betreffs seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge sind dagegen sehr bedeutende Fortschritte unserer Kenntnisse zu erwähnen.

Byk[56]) hatte früher gefunden, daß die Fehlingsche Lösung nur für die ultraviolette Absorption, nicht aber für das orange Absorptionsband empfindlich ist, und weiter nachgewiesen, daß das erstgenannte Band von der Eigenschwingung des organischen Komplexes, das orange Band von der Eigenschwingung des Kupferatoms herrührt. Nach Winther[57]) muß die Empfindlichkeitsverteilung mit der gefundenen übereinstimmen, wenn die primäre Lichtreaktion als eine Elektronen-

abspaltung aufgefaßt wird. Ein ganz ähnlicher Fall wurde dann von Henri und Wurmser[58]) in der Hydrolyse des Acetaldehyds entdeckt. Acetaldehyd hat im Ultraviolett ein Absorptionsband mit Maximum bei 280 $\mu\mu$, dann ein Durchlässigkeitsmaximum bei 240 $\mu\mu$ und weiterhin steigende Absorption. Die beiden Forscher konnten nun zeigen, daß nur die im Bande 280 $\mu\mu$ absorbierten Strahlen auf das Acetaldehyd einwirken, während es für die ebenso stark absorbierten Strahlen von kleineren Wellenlängen ganz unempfindlich ist. Da das erstgenannte Band (nach Bielecke und Henri[59]) der CHO-Gruppe (die auch bei der Reaktion angegriffen wird) und die letztgenannte Absorption der Methylgruppe (die dabei intakt bleibt) entsprechen, so schließen Henri und Wurmser ganz allgemein, daß ein jeder Stoff nur für diejenige Absorption chemisch empfindlich ist, die den reagierenden Molekülgruppen entspricht. (Loi d'absorption photochimique élémentaire.)

Wenn dieses Gesetz sich auch weiterhin bestätigen sollte, so ist die Lage der Empfindlichkeit im gesamten Spektrum des einzelnen Stoffes hierdurch festgelegt worden. Ob aber innerhalb des einzelnen Absorptionsbandes die photochemische Ausbeute konstant ist oder nicht, ist noch nicht endgültig festgestellt. Die unmittelbare Beobachtung ergibt Fälle beider Art. Konstante photochemische Ausbeute ist, außer bei den klassischen Beispielen: CO_2-Assimilation (Engelmann, Timiriazeff), optisch sensibilisierte photographische Platte (Eder, Huebl, Kieser), Ausbleichung der Farbstoffe (Lazareff) auch in den folgenden Fällen gefunden worden: Umwandlung des Sehpurpurs (Henri und Baucels[60]) Hydrolyse von Aceton, Äthylacetat und Acetaldehyd (Henri und Wurmser[61]), Ozonisierung des Sauerstoffs (Warburg[62]). Keine Proportionalität zwischen Suszeptibilität und Absorption wurde dagegen in den folgenden Fällen gefunden: Chinin und Chromsäure (Luther und Forbes[63]), Brom und aromatische Stoffe (Bruner und Czarnecyk[64]), Plotnikow[65]), Bruner[66]), Hydrolyse der Chlorplatinwasserstoffsäuren (Boll[67]). Im letzteren Fall wurde gefunden, daß der Logarithmus der Suszeptibilität mit der Frequenz linear ansteigt. Es stimmt dies mit der von Berthelot und Gaudechon[68]) geäußerten Auffassung gut überein, nach der die Frequenz die Rolle eines photochemischen Potentials oder einer photochemischen Temperatur spielen soll.

Aus der Tatsache, daß das Maximum der photochemischen Ausbeute bei diesen Reaktionen am langwelligen Ende des Absorptionsbandes liegt, hat Plotnikow[69]) die Hypothese abgeleitet, daß dieses einem photochemischen Absorptionsband entsprechen solle, während die übrigen Teile des gesamten Absorptionsbandes aus „thermischen" Absorptionsbändern zusammengesetzt seien. Eine ähnliche Auffassung hat Lazareff[70]) bei einigen Farbstoffen angewendet, bei welchen keine Proportionalität zwischen Suszeptibilität und Absorption vorhanden war; die betreffenden Absorptionsbänder konnten aber durch Abkühlung in je zwei geteilt werden, oder es waren schon bei gewöhnlicher Temperatur Andeutungen für eine solche Teilung vorhanden. Die von Plotnikow dargelegte Auffassung gewinnt dann eine feste Grundlage, wenn man

annimmt, daß jeder vorhandene reine Stoff oder jede Molekülgruppe ihr eigenes Absorptionsband besitzt. Die sogenannte einseitige Absorption im Ultraviolett läßt sich dann in eine Reihe von einzelnen Absorptionsbändern (Frequenzen) auflösen, von welchen einige photochemisch empfindlich sind, andere nicht.

Eine verwandte Frage betrifft die Möglichkeit, einen photochemischen Gleichgewichtszustand durch bloße Änderung der Wellenlänge zu verschieben. Solche Verschiebungen wurden bei der Reaktion Sauerstoff-Ozon (Regener[71]), vgl. Coehn[72]) und Weigert[73]), bei der Spaltung und Bildung von Chlorwasserstoff und Carbonylchlorid (Coehn[74]), Weigert[75]) und ganz besonders bei der phototropen Umwandlung der Fulgide (Stobbe[76]) beobachtet.

Coehn faßt jedoch die Sache anders auf, indem er (wenn überhaupt ein Unterschied der Wellenlängen vorhanden ist, was er bezweifelt) nicht zwischen ozonbildenden und ozonzersetzenden Wellenlängen, sondern zwischen katalytisch wirkenden und gleichgewichtsverschiebenden Strahlen unterscheidet. Die äußersten ultravioletten Strahlen sollen dann gleichgewichtsverschiebend, die sichtbaren und nahen ultravioletten nur katalytisch wirken. Auch Berthelot und Gaudechon[77]) hegen ähnliche Anschauungen. In dieser Form ist die Auffassung nicht zutreffend, wie die Farbenempfindlichkeit der CO_2-Assimilation (Orange), der Ferro-Merkuri-Reaktion (Winther[78]), (nahes Ultraviolett) und der zahlreichen Phototropien zeigen. Dagegen läßt sich sowohl theoretisch wie experimentell der Satz begründen: Bei einer arbeitspeichernden Lichtreaktion, bei welcher auch die entgegengesetzte Reaktion lichtempfindlich (und ziemlich sicher stets eine katalytische [indirekte]) ist, liegt das Empfindlichkeitsgebiet des arbeitspeichernden Prozesses bei kürzeren Wellen, als dasjenige des arbeitleistenden Prozesses. Beispiele: Chlorknallgas-Chlorwasserstoff, Ozon-Sauerstoff, Chlorkohlenoxydknall-Phosgen und ganz besonders die Phototropieerscheinungen, wie sie namentlich von Stobbe und seinem Schüler untersucht worden sind. Theoretisch läßt sich folgendes sagen: Gegeben sei ein Stoff A, der durch Aufnahme der Lichtenergiemenge E in den labilen Stoff A' umgewandelt wird, der durch Abgabe der Energiemenge e ($e < E$) in den stabilen Stoff A_1 übergeht; der Prozeß ist dann arbeitspeichernd. Ist nun auch der Stoff A_1 lichtempfindlich, so muß, um die Rückverwandlung in A' zu verwirklichen, die Energiemenge e aufgenommen werden, die also kleiner als E ist. Gesetzt nun, die aufgenommene Energie werde für Elektronenabspaltung verbraucht: dann sind die Energiemengen E und e gleich $h\nu$ und $h\nu_1$, wo h die Plancksche Konstante ν und ν_1 die den Stoffen A und A_1 entsprechenden Frequenzen darstellen. Da $h\nu > h\nu_1$, ist $\nu > \nu_1$ oder $\lambda < \lambda_1$.

Die Umkehrung des Grotthußschen Gesetzes.

Die oben besprochenen Gesetze bedeuten für den einzelnen Stoff eine Umkehrung des Gesetzes von Grotthuß, insofern als dadurch

bestimmt wird, für welche Strahlen eine Empfindlichkeit überhaupt möglich ist. Auch für die Gesamtheit der selektiv absorbierenden Stoffe hat man versucht, die Existenz oder Nichtexistenz einer Lichtempfindlichkeit vorauszusagen. Nach Luther[79]) sollen diejenigen Stoffe, welche schmale und steile Absorptionsbänder besitzen (leuchtende Farbstoffe) besonders empfindlich sein. Berthelot und Gaudechon[80]) meinen dagegen eine besondere Empfindlichkeit dann erwarten zu müssen, wenn das Absorptionsspektrum des Stoffes besonders harmonisch gebaut ist (wie z. B. bei den Uranylsalzen). Weiter hat Winther[81]) die Hypothese aufgestellt, daß jeder selektiv absorbierende oxydable Stoff lichtempfindlich sein muß, wobei unter oxydabler Stoff (oder Stoffgruppe) ein solcher verstanden sein soll, der unter den gegebenen Bedingungen ein Elektron abspalten kann.

Es stimmt dies damit überein, daß die meisten der lichtempfindlichen Autoxydationen für das sichtbare oder nahe ultraviolette Licht empfindlich sind. Die eigentlichen Sauerstoffaktivierungen finden erst im Absorptionsgebiet des Sauerstoffs, also im äußeren Ultraviolett, statt (Weigert[82]).

Kinetische Untersuchungen.

Die bis zum Jahre 1908 untersuchten Lichtreaktionen verliefen sämtlich nach der ersten Ordnung. Von neuen Untersuchungen dieser Art sind zu nennen; die Zersetzung von Natriumhypochlorit (Mc Cullach Lewis[83]), von Chloroform und wässerigem Alkohol (Benrath[84]).

Seitdem sind aber sowohl null-molekulare als bimolekulare Reaktionen aufgefunden worden. Von den ersten sind zu nennen: Ozon und Chlor (Weigert[85]), Ammoniakspaltung (Regener[86]), Warburg[87]), Coehn[88]), Wasserbildung (Andrejeff[89]); nach Coehn und Grote[90]) ist diese Reaktion monomolekular), organische Ferrisalze (Benrath[91]), Oxalsäure und Uranylnitrat (Bruner und Kozak[92]); nach Boll[93]) ist diese Reaktion monomolekular), Toluol und Brom (Bruner und Czarnecki[94]), o-Nitrobenzaldehyd (Weigert und Kummerer[95]) für die Wellenlänge 366 $\mu\mu$; (für 405 $\mu\mu$ ist sie monomolekular). Von bimolekularen Reaktionen mit einem reagierenden Bestandteil sind bekannt: die Ozonzersetzung (Weigert[96]) und die Hydrolyse der Chlorplatinwasserstoffsäuren (Boll und Job[97]).

Weigert will beide Reaktionsarten durch seine Theorie der heterogenen Katalyse erklären, indem in einem Fall (nullter Ordnung) die Konzentration des zu zersetzenden Stoffes groß ist im Verhältnis zu der Nachbildungsgeschwindigkeit der Kerne, im andern Fall (zweiter Ordnung) das umgekehrte stattfindet, indem die gemessene Geschwindigkeit durch die Diffusion zu den Kernen bestimmt wird. In ganz anderer Weise sucht Bodenstein[98]) den Tatsachen gerecht zu werden. Davon ausgehend, daß die primäre Lichtwirkung stets in einer Elektronenabspaltung besteht, kommt er dazu, zwei Arten von Lichtreaktionen aufzustellen: „Bei der ersten sind es die primär das Licht absorbierenden

Molekeln, deren Spaltstücke sich umsetzen, „primäre Lichtreaktionen", bei der zweiten andere Molekeln, die sekundär erst durch die Elektronen aktiviert werden, „sekundäre Lichtreaktionen". Die ersteren sind bei starker Absorption von der nullten, bei schwacher Absorption von der ersten Ordnung; die letzteren sind im allgemeinen von der zweiten Ordnung, wie es auch von Bodenstein und Dux[98a]) für das Chlorknallgas gefunden wurde. Außerdem werden die sekundären Lichtreaktionen alle von Sauerstoff gehemmt.

Wenn auch dieses Postulat zunächst etwas befremdend aussieht, so ist doch andererseits gerade in den letzten Jahren die Sauerstoffhemmung bei einer ganzen Reihe von Reaktionen nachgewiesen worden, so bei der Oxydation von Chinin durch Sauerstoff (Weigert[99]), bei der Bromierung von Toluol (Bruner und Czarnecki[100]), bei der Zersetzung des Ferrioxalates (Jodlbauer[101]), Winther[102]) und bei der Ederschen Flüssigkeit (Jodlbauer und Tappeiner[103]). In allen diesen Fällen ist die Sauerstoffhemmung als Ursache für die Induktionsperiode erkannt worden. Dagegen scheint die früher von Luther und Goldberg[104]) versuchte Verallgemeinerung dieser Tatsache auf alle Photochlorierungen nicht möglich zu sein, da nach Chapman und Mac Mahon[105]) bei der Umsetzung des Chlorknallgases der anwesende Sauerstoff nicht verbraucht wird.

Gegen die Theorie von Bodenstein läßt sich übrigens vieles sagen (vgl. die diesbezügliche, sehr interessante Diskussion[106]). Hier soll nur darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Vorstellung einer Aktivierung durch Elektronen nur sehr schwierig mit der Tatsache einer langedauernden Nachwirkung (bis zu mehreren Stunden oder vielleicht Tagen in flüssigen Systemen und weit größere Zeiten in festen Stoffen) vereinbar ist.

Auch die positiven Katalysatoren sind in den letzten Jahren viel untersucht worden. Das Wesen gewisser Arten von Photokatalysen wurde durch die Arbeit von Winther[107]) über die Edersche Flüssigkeit aufgeklärt, indem diese Reaktion als eine Art von Übertragungskatalyse gedeutet wurde, wobei das in geringen Mengen stets anwesende Ferrioxalat den eigentlich lichtempfindlichen Stoff darstellt. Wie die von Weigert[108]), Plotnikow[109]) und Winther[110]) gegebenen Einteilungen der photographischen Prozesse zeigen, liegen jedoch viele andere Möglichkeiten für photochemische Katalyse vor.

Die arbeitspeichernden Lichtreaktionen.

Die Zahl der bekannten arbeitspeichernden Lichtreaktionen mehren sich jedes Jahr in bedeutendem Maße. So haben Coehn und seine Mitarbeiter eine ganze Reihe von Gasreaktionen dieser Art entdeckt und teilweise genauer untersucht, wie die Spaltung des Chlorwasserstoffs[111]), des Wassers[112]), des Phosgens[113]) und des Schwefelsäureanhydrids[114]). Die Wasserspaltung wurde auch von Andrejeff[115]) quantitativ untersucht. Weiter sind hinzugekommen: Die Umwandlung

von in Schwefelkohlenstoff löslichem zu unlöslichem Schwefel (Wigand[116]), die Spaltung des Kohlendioxyds (Chapman, Chadwick und Ramsbotton[117]), die Polymerisierung des Methylanthrazens (Krüger[118]), die Reduktion von Merkurisalz durch Ferrosalz (Winther[119]), die sich zur Ausbildung eines elektrischen Lichtakkumulators eignet[120]), eine ganze Menge von Phototropien[121]) und von stereoisomeren Umlagerungen (Stoermer und seine Mitarbeiter[122]).

Betreffs der Natur des photochemischen Gleichgewichtes hat Coehn[123]) die Ansicht ausgesprochen, daß es sich hier um wirkliche Gleichgewichte handelte, die den thermischen Gleichgewichten vollkommen vergleichbar seien. Als Stütze für diese Auffassung wird namentlich das Verhalten des Schwefelsäureanhydrids ins Feld geführt, bei welchem der durch Bestrahlung herbeigeführte „Gleichgewichtszustand" auch beim Verdunkeln bestehen bleibt. Es scheint dies jedoch eher einem „falschen Gleichgewichte" vergleichbar zu sein, das, wie aus der Dunkelchemie bekannt, bei Abwesenheit von Katalysatoren sehr beständig sein kann (vgl. auch Weigert[124]).

Die Kluft, die bisher zwischen den arbeitleistenden und den arbeitspeichernden Prozessen angenommen wurde, hat Winther[125]) dadurch zu überbrücken versucht, daß er die letzteren mit den direkten, arbeitleistenden Reaktionen in Verbindung gesetzt hat. Da die primäre Lichtreaktion jedenfalls arbeitspeichernd sein muß, so hängt es (für den gleichen lichtempfindlichen Stoff) nur von der Natur des unempfindlichen Stoffes ab, ob die gesamte Reaktion unter Verlust oder Gewinn von freier Energie verlaufen soll. Ferrosalz und Sauerstoff ist arbeitleistend, Ferrosalz und Merkurisalz ist arbeitspeichernd.

Abhängigkeit von der Intensität.

Von der Annahme ausgehend, daß bei einer photochemischen Gleichgewichtsverschiebung beide entgegengesetzten Prozesse für die gleichen Strahlen empfindlich sind, hat Coehn[126]) den folgenden Satz aufgestellt: „Die Richtung, in welcher bei zunehmender Lichtstärke das photochemische Gleichgewicht sich ändert, wird dieselbe sein, in welcher die Arbeitsleistung des Lichtes bei der Überführung des Systems vom Dunkelgleichgewicht zum Lichtgleichgewicht geschieht." Da die Grundannahme, wie oben bemerkt, sicher nicht richtig ist, verliert auch dieser Satz seine Allgemeingültigkeit (die übrigens nicht besonders einleuchtet), und wird auf den Fall einzuschränken sein, daß die arbeitleistende Reaktion nicht lichtempfindlich ist. Für andere Fälle läßt sich vorläufig bei Verwendung von gemischtem Lichte nichts Allgemeines über den Einfluß einer Intentensitätsänderung sagen, und ihre Wirkung wird jedenfalls davon abhängen müssen, in welcher Weise die Änderung bewerkstelligt wird. Bei Veränderung der Stromstärke (oder Spannung) der benutzten Lampe wird im allgemeinen auch ihre Energiekurve geändert werden, so daß die damit gemachten Messungen nicht ohne weiteres vergleichbar sind.

Für die Oxydation des Jodoforms hat Plotnikow[127]) Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Intensität gefunden.

Die Reziprozitätsregel.

Nach den bisher vorliegenden Messungen wurde allgemein angenommen, daß die Reziprozitätsregel für Chlorsilberpapier gültig war. Die Messungen von Hasselbach[128]) haben aber gezeigt, daß für diesen Fall eine Abweichung vorliegt, die, wie auch beim Bromsilber, durch die Formel $it^p =$ konst. beschrieben werden kann, nur mit dem Unterschied, daß p hier größer als 1 ist (im Mittel 1,113). Auch für die Umwandlung von o-Nitrobenzaldehyd (Weigert und Kummerer[129]) gilt die Regel nicht ($p > 1$); dagegen gilt sie für die phototrope Umwandlung von Triphenylfulgid (Stobbe[130]).

Solarisation.

Die durch aufeinanderfolgende Einwirkung verschiedener Strahlenarten auf die Bromsilbergelatineplatte eintretenden Verhältnisse wurden von Schaum und Volmer[131]) einer vergleichenden Untersuchung gewidmet, wobei sich ergab, daß die Gestalt der Schwärzungskurven für die einzelnen Strahlenarten dafür entscheidend ist, ob die gesamte Wirkung gleich oder kleiner wird als die Summe der Einzelwirkungen.

Während die Solarisation bisher nur in der photographischen Platte beobachtet wurde, läßt sich nach Winther[132]) eine ganz ähnliche Erscheinung auch in wässeriger Lösung hervorrufen, wo die Verhältnisse genauer als in der photographischen Platte bekannt sind.

Der Einfluß der Temperatur.

Die schon früher bekannte Tatsache, daß die Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen sehr klein und einigermaßen gleich groß sind, hat sich auch weiterhin bestätigt (vgl. die Übersicht bei Plotnikow[133]).

Für arbeitspeichernde Prozesse, bei welchen auch der entgegengesetzte Prozeß lichtempfindlich ist, läßt sich dann schließen, daß der stationäre Zustand von der Temperatur nahezu unabhängig sein muß, wie es auch für die Spaltung und Bildung des Schwefelsäureanhydrids gefunden wurde (Coehn und Becker[134]). Eine Einschränkung erleidet dieser Schluß jedoch dann, wenn der entgegengesetzte Prozeß schon im Dunkeln meßbar schnell verläuft, also einen großen Temperaturkoeffizienten besitzt. Sowohl in diesem Fall als auch, wenn der entgegengesetzte Prozeß nicht (überhaupt oder für die verwendete Strahlung) empfindlich ist (Weigert[135]), läßt sich eine Zurückdrängung des arbeitspeichernden Prozesses mit steigernder Temperatur erwarten, wie es für die Umwandlungen von Anthrazen (Luther und Weigert[136]), Methyl-

anthrazen (Krüger[137]), löslichem Schwefel (Rankin[138]), Wigand[139]), Sauerstoff (Fischer und Braehmer[140]) und sämtliche phototrope Stoffe (siehe besonders Thormann[141]) gefunden wurde.

Literatur.

1) Zeitschr. phys. Chem. **53.** 385. 1905.
2) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 66. 1909.
3) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 273. 1909.
4) Ann. d. Phys. (4) **24.** 661. 1907.
5) Zeitschr. f. Elektrochem. **14.** 591. 1908.
6) Journ. chem. Soc. **89.** 1425. 1906.
7) Zeitschr. f. Elektrochem. **17.** 354. 1911.
8) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 237. 1910.
9) Zeitschr. f. Elektrochem. **14.** 591. 1908.
10) Jahrb. Rad. Elektr. **7.** 587. 1910.
11) Berichte **42.** 850. 1909.
12) Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 92. 1912.
13) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 157. 1909.
14) Compt. rend. **156.** 230. 1913.
15) Sitzungsber. Berl. Akad. **1913.** 644.
16) Sitzungsber. Berl. Akad. **1911.** 746.
17) Ann. d. Phys. (4) **17.** 148. 1905; **37.** 832. 1912; **38.** 881. 1912.
18) Sitzungsber. Berl. Akad. **1912.** 216.
19) Sitzungsber. Berl. Akad. **1913.** 644.
20) Phys. Zeitschr. **9.** 892. 1908.
21) Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 92. 1912.
22) Compt. rend. **156.** 1012, **157.** 126. 1913; Journ. Phys. (5) **3.** 305. 1913.
23) Compt. rend. **156.** 1891. 1913.
24) Compt. rend. **156.** 1601. 1913.
25) Berichte **46.** 1207. 1913.
26) Compt. rend. **156.** 691. 1913.
27) Compt. rend. **156.** 1879. 1913.
28) Sitzungsber. Berl. Akad. **1913.** 644.
29) Zeitschr. phys. Chem. **51.** 296, **53.** 385. 1905.
30) Verh. d. physik. Ges. **10.** 67; Zeitschr. phys. Chem. **62.** 454; Zeitschr. f. Elektrochem **14.** 460. 1908; Phys. Zeitschr. **10.** 480; Berichte **42.** 1148. 1909.
31) Zeitschr. phys. Chem. **63.** 458. 1908; Berichte **42.** 850, 1783. 1909.
32) „Die chem. Wirkg. d. Lichtes" 18. 1911.
33) Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 381. 1912.
34) Zeitschr. phys. Chem. **30.** 628. 1899.
35) Ann. Phys. (4) **24.** 243. 1907.
36) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 212. 1911.
37) Zeitschr. phys. Chem. **75.** 337. 1911.
38) Lieb. Ann. **371.** 259. 1909.
39) Bull. acad. Cracovie **1909.** II. 265, **1910.** 560.
40) Zeitschr. phys. Chem. **66.** 66. 1909.
41) Journ. suisse chim. pharm. **1910.** Nr. 1 u. 2; Koll. Zeitschr. **6.** 235, **7.** 67. 1910, **8.** 13. 197. 1911; Chem. Zeitung **1911.** 313. 333.
42) Berichte **43.** 692; Koll. Zeitschr. **6.** 3. 1910.
43) Chem. Zeitung **1912.** 199.
44) Phys Zeitschr. **9.** 889, 894. 1908.
45) Verh. d. phys. Ges. **15.** 690; Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 836; Zeitschr. phys. Chem. **85.** 329. 1913.
46) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 229, **10.** 209. 1911.
47) Zeitschr. f. Elektrochem. **17.** 409. 1911.
48) Philos. Magaz. (6) **23.** 757. 1912.

49) Verh. d. phys. Ges. **12.** 621. 1910.
50) Ann. d. Phys. (4) **40.** 775. 1913.
51) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 157. 1910.
51 a) Sitzungsber. Heidelberg. Akad. [A] **1910.** Nr. 28, 31, 32; **1911.** Nr. 16, 24. Siehe die Übersicht von Ramsauer, Phys. Zeitschr. **12.** 997. 1911.
52) Zeitschr. f. Elektrochem. **14.** 472. 1908.
53) Zeitschr. f. Elektrochem. **14.** 451. 1908.
54) Zeitschr. phys. Chem. **63.** 700. 1908.
55) „Das Licht in seinen elektr. u. magnet. Wirkg." 170. 1909.
56) Zeitschr. phys. Chem. **49.** 681. 1904, **61.** 5. 1908.
57) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 229. 1911.
58) Compt. rend. **156.** 230. 1913.
59) Compt. rend. **155.** 456. 1912.
60) Journ. physiol. pathol. génér. **1911.** 841.
61) Compt. rend **156.** 230. 1913.
62) Sitzungsber. Berl. Akad. **1912.** 216.
63) Journ. amer. chem. soc. **31.** 770. 1909.
64) Bull. acad Cracovie **1910.** 538.
65) Zeitschr. phys. Chem. **79.** 641. 1912; Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 753. 1913.
66) Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 555. 1913.
67) Compt. rend. **157.** 115. 1913.
68) Compt. rend. **154.** 1597, 1803, **155.** 831. 1912, **156.** 889. 1913.
69) Zeitschr. phys. Chem. **79.** 641. 1912.
70) Ann. d. Phys. (4) **37.** 812. 1912.
71) Ann. d. Phys. (4) **20.** 1033. 1906.
72) Zeitschr. phys. Chem. **70.** 106. 1909; Jahrb. Rad. Elektr. **7.** 607. 1911.
73) Zeitschr. phys. Chem. **80.** 79. 1912.
74) Berichte **42.** 3813. 1909, **43.** 130. 1910.
75) Ann. d. Phys. (4) **24.** 55. 1907.
76) Lieb. Ann. **359.** 1. 1908.
77) Compt. rend. **154.** 1597, 1803, **155.** 831. 1912, **156.** 889. 1913.
78) Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 60. 1912.
79) Zeitschr. f. Elektrochem. **14.** 452. 1908.
80) Compt. rend. **152.** 262. 1911.
81) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 229, **10.** 209. 1911.
82) Berichte **46.** 815. 1913.
83) Journ. chem. soc. **101.** 2371. 1912.
84) Lieb. Ann. **382.** 222. 1911.
85) Zeitschr. f. Elektrochem. **14.** 591. 1908.
86) Sitzungsber. Berl. Akad. **1904.** 1228; Ann. d. Phys. (4) **20.** 1033. 1906.
87) Sitzungsber. Berl. Akad. **1911.** 746.
88) Jahrb. Rad. Elektr. **7.** 615. 1910.
89) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42.** 727. 1910, **43.** 1342. 1911; Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 551. 1913.
90) Nernst-Festschr. 136. 1912.
91) Journ. prakt. Chem. **80.** 283. 1909; Zeitschr. phys. Chem. **74.** 115. 1910; Lieb. Ann. **382.** 222. 1911.
92) Zeitschr. f. Elektrochem. **17.** 354. 1911.
93) Compt. rend. **156.** 1891. 1913.
94) Bull. acad. Cracovie **1910.** 516.
95) Berichte **46.** 1207. 1913.
96) Zeitschr. phys. Chem. **80.** 78; Zeitschr. f. Elektrochem. **18.** 654. 1912.
97) Compt. rend. **154.** 881, **155.** 826. 1912.
98) Verh. d. physik. Ges. **15.** 690; Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 836; Zeitschr. phys. Chem. **85.** 329. 1913.
98 a) Zeitschr. phys. Chem. **85.** 297. 1913.
99) Nernst-Festschr. 464. 1912.
100) Bull. acad. Cracovie **1910.** 516.
101) Zeitschr. phys. Chem. **59.** 513. 1907.

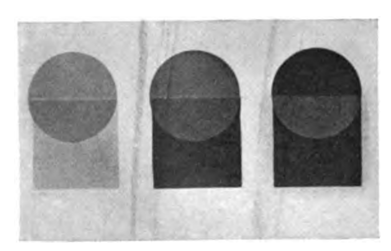
102) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 135. 1910.
103) Berichte **38.** 2602. 1905.
104) Zeitschr. phys Chem. **56.** 50; Zeitschr. f. wiss. Phot. **4.** 86. 1906.
105) Journ. chem. soc. **97.** 845. 1910, **99.** 1726. 1911.
106) Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 847. 1913.
107) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 409. 1909, **8.** 197. 1910.
108) Zeitschr. f. wiss. Phot. **10.** 1. 1911.
109) Zeitschr. phys. Chem. **77.** 472. 1911.
110) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 229. 1911.
111) Coehn u. Wassiljewa, Berichte **42.** 3813. 1909.
112) Coehn, Berichte **43.** 880. 1910; Coehn und Grote, Nernst-Festschr. 136. 1912.
113) Coehn u. Becker, Berichte **43.** 130. 1910.
114) Coehn u. Becker, Zeitschr. phys. Chem. **70.** 88. 1909.
115) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42.** 727. 1910, **43.** 1342. 1911; Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 551. 1913.
116) Zeitschr. phys. Chem. **77.** 423. 1911, **78.** 208. 1912.
117) Journ. chem. soc **91.** 942. 1907.
118) Inaug.-Diss., Berlin 1913.
119) Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 60. 1912.
120) Zeitschr. f. Elektrochem. **18.** 138. 1912.
121) Stobbe, Lieb. Ann. **359.** 14. 1908; Thormann, Inaug.-Diss., Leipzig 1912; Padoa u. Graziani, Atti rend. accad. Lincei (5) **18.** u. folg. (von 1909 ab), Senier, Sheppard und Clark, Journ. chem. soc. **95.** u. folg. (von 1909 ab).
122) Bräutigam, Finger, Friederici, Neckel, Berichte **42.** 4865. 1909, **44.** 637. 1911.
123) Zeitschr. phys. Chem. **70.** 107. 1909.
124) Chem. Wirk. d. Lichtes 14.
125) Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 60, 92. 1912.
126) Jahrb. Rad. Elektr. **7.** 631. 1910.
127) Zeitschr. phys. Chem. **75.** 353. 1911.
128) Skandin. Arch. f. Physiol. **25.** 59. 1911.
129) Berichte **46.** 1213, 1884. 1913. Vgl. Kailan, Berichte **46.** 1628. 1913.
130) Lieb. Ann. **359.** 14. 1908.
131) Inaug.-Diss. Leipzig 1910; Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 1911. 676.
132) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 135. 1910.
133) Zeitschr. phys. Chem. **78.** 579. 1912.
134) Zeitschr. phys. Chem. **70.** 103. 1909.
135) Chem. Wirkg. des Lichtes 93.
136) Zeitschr. phys. Chem. **51.** 312, **53.** 414. 1905.
137) Inaug.-Diss., Berlin 1913. 32.
138) Journ. phys. chem. **11.** 1. 1907.
139) Zeitschr. phys. Chem. **77.** 423. 1911, **78.** 208. 1912.
140) Phys. Zeitschr. **6.** 576. 1905.
141) Inaug.-Diss., Leipzig 1912.

Kopenhagen, November 1912.

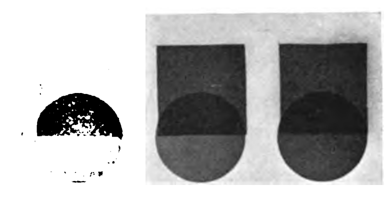
Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

a

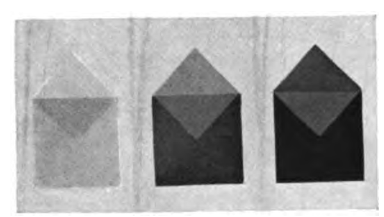
☐ Tageslicht, ◇ Funkenlicht, ○ Röntgenstrahlen, ⁞ Druck.



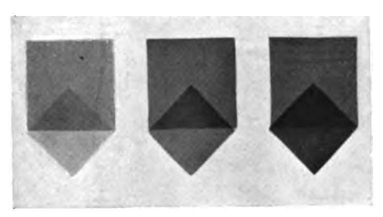
1: Röntgenstrahlen + Tageslicht.



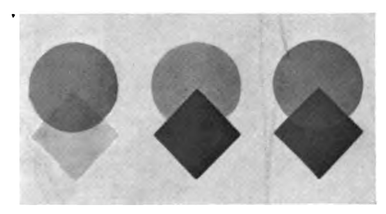
1 a: Tageslicht + Röntgenstrahlen.



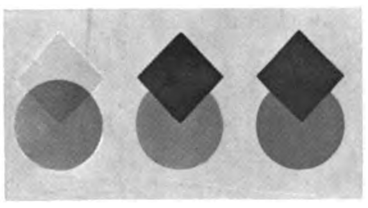
2: Funkenlicht + Tageslicht.



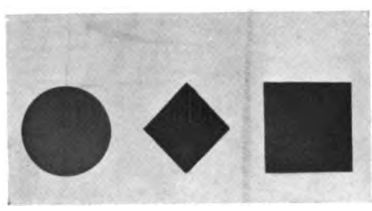
2 a: Tageslicht + Funkenlicht.



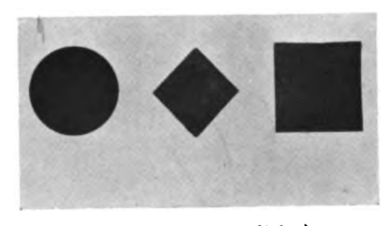
3: Röntgenstrahlen + Funkenlicht.



3 a: Funkenlicht + Röntgenstrahlen

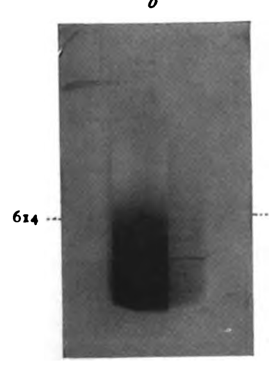


4: Druck + { Tageslicht, Funkenlicht, Röntgenstrahlen.



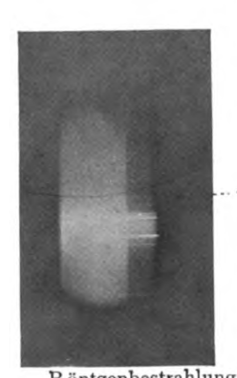
4 a: { Tageslicht, Funkenlicht Röntgenstrahlen } + Druck.

b

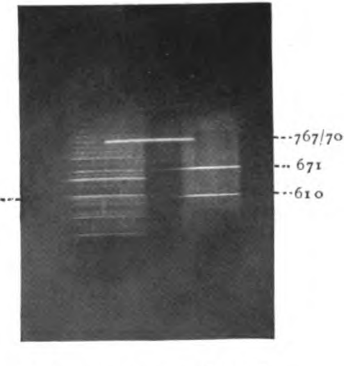


Gew. Licht ca. 22 MKS.
Kontin. Bogenspektr. 1 St.
Bariumbogenspektr. 1 1/2 St.

c



d



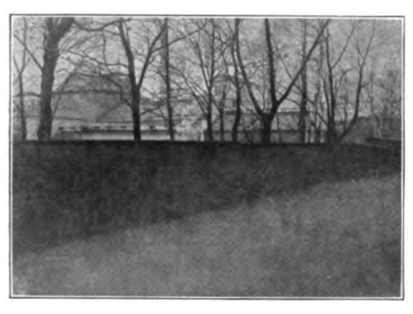
Röntgenbestrahlung 7 Min. aus 5 cm Abstand.

Kontin. Bogenspektr. 1 St.
Bariumbogenspektr. 1 St.

Bariumbogenspektr. 1 St.
Kaliumbogenspektr. 3/4 St.
Lithiumbogenspektr. 3/4 St.

Volmer und Schaum.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



1.



2.



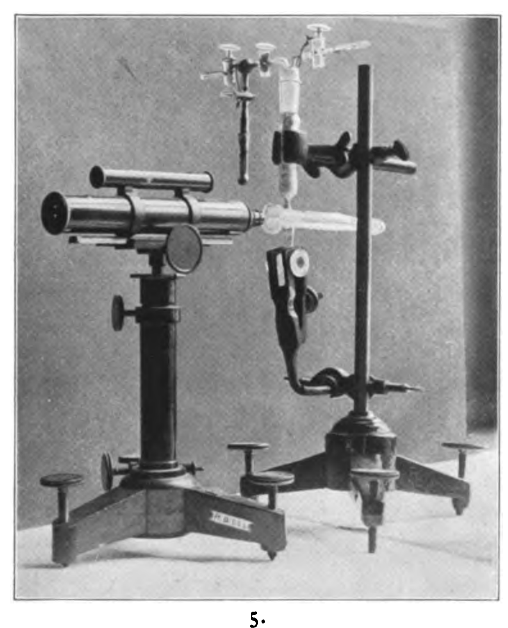
3.



4.

1. Kopie auf einer solarisierten Platte ($^1/_2$ Min. Tageslicht) mit Funkenlicht.
2. Kopie auf einer solarisierten, durch Funkenlicht wieder geschwärzten Platte mit Tageslicht.
3. Kopie auf einer solarisierten, zur Hälfte mit Funkenlicht wieder geschwärzten Platte mit Tageslicht.
4. Kopie auf einer solarisierten Platte mit Funkenlicht aus großer Nähe (3 cm); in der Mitte positiv, im übrigen negativ.

(Die Bilder stellen die Platten selbst dar, nicht ihre Abzüge.)



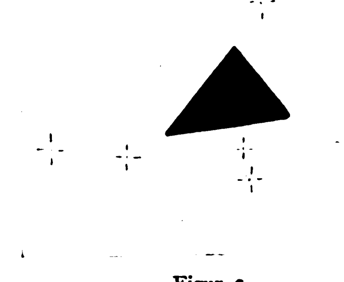
5.

Volmer und Schaum.

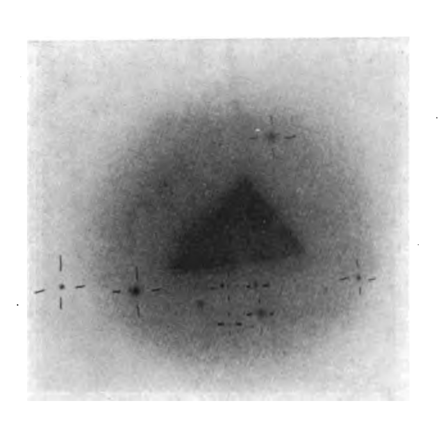
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



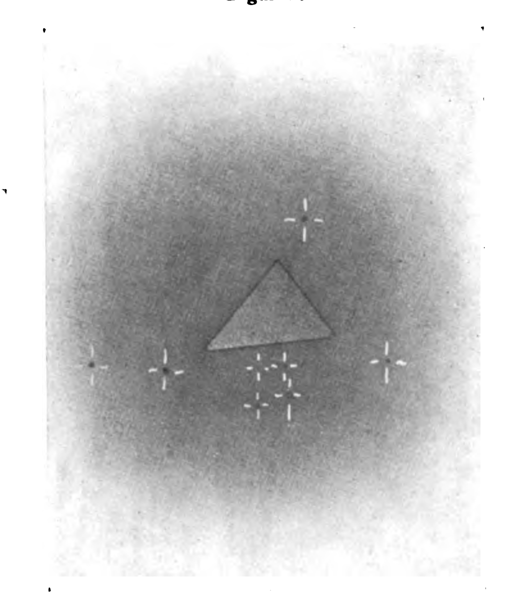
Figur 1.



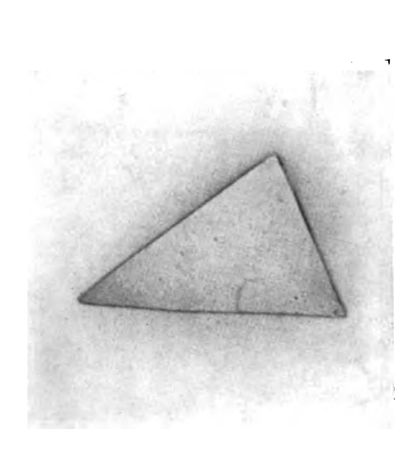
Figur 2.



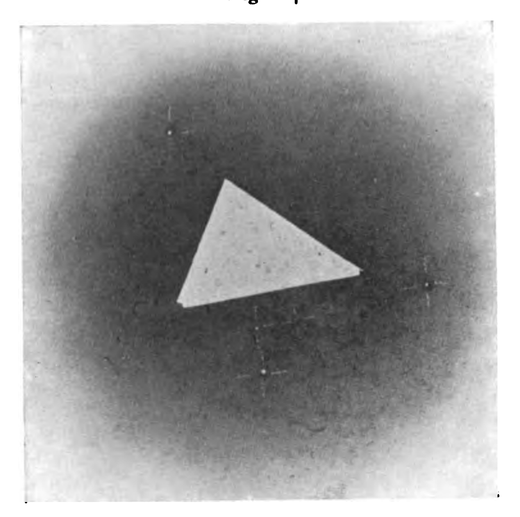
Figur 3.



Figur 4.



Figur 5.



Figur 6.

A. Kühl.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1914. Heft 2.

Direkt wirkende Stereoskopbilder.*

Von

Priv.-Doz. Dr. W. R. Hess.

Mit 5 Figuren.

Dem Besitz von zwei Augen verdanken wir die ebenso wunderbare als wertvolle Fähigkeit des räumlichen Sehens. Der physiologische Vorgang, welcher uns diese vermittelt, beruht bekanntlich darauf, daß unsere beiden Augen infolge ihres gegenseitigen Abstandes die Außenwelt von zwei verschiedenen Standpunkten aus sehen und deshalb von ihr etwas verschiedene Ansichten erhalten. Durch unser Fusionsvermögen werden diese in unserem Geiste zu einem einheitlichen Bilde verschmolzen. Der Erfolg dieser Verschmelzung ist eben das räumliche Bild, welches somit die optischen Merkmale in sich enthält, welche ein Objekt nach zwei verschiedenen Seiten hin darbietet.

Vor der Erfindung des Stereoskopapparates konnte die Fähigkeit des räumlichen Sehens nur beim Betrachten wirklicher bzw. räumlicher Objekte zur Geltung kommen. Eine bildliche Wiedergabe von Raum und Körperlichkeit war nicht möglich; deshalb brachte das Stereoskop (Wheatstones Spiegelstereoskop 1838, Brewsters Linsenstereoskop 1849) der Kunst der bildlichen Wiedergabe etwas prinzipiell Neues.

Die großen z. T. unersetzbaren Vorteile des stereoskopischen Bildes vor dem Flachbilde vermochten ihm aber keine Verbreitung zu verschaffen, welche der heutigen Bedeutung des gewöhnlichen Bildes auch nur einigermaßen entspricht.

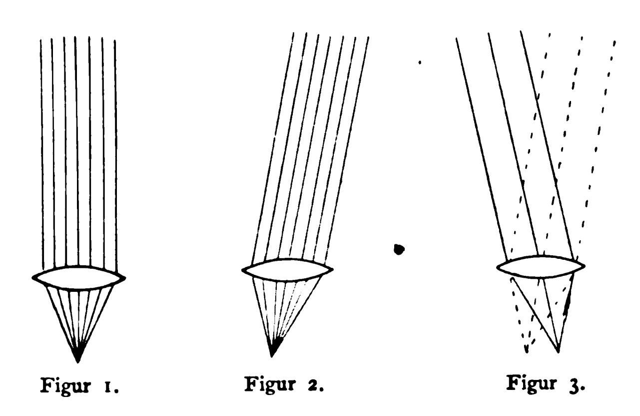
Der Grund ist wohl zum größten Teil darin zu erblicken, daß das stereoskopische Bild nur dann seinen besonderen Wert entfalten kann, wenn es mit einem Apparat, dem Stereoskop, betrachtet wird. Diese Beschränkung in der Betrachtungsmöglichkeit



hemmt das Vordringen des Stereoskopbildes überall dorthin, wo es Nutzen bringen könnte.

Diese Erkenntnis muß uns die Frage aufdrängen, ob es nicht möglich sei, Bilder zu schaffen, welche unvermittelt, d. h. ohne Beschauapparat Raum und Körperlichkeit zum Ausdruck bringen.

Der Wunsch nach solchen Bildern ist nicht neu und es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, solche herzustellen.[1]) Es wurden verschiedene Verfahren angegeben, so von Ives, Rigl, Lippmann, 'tHooft, Friedmann und Reiffenstein. Keines derselben ließ



Figur 1. Figur 2. Figur 3.

sich aber bis jetzt in irgend einer Weise dem Zwecke der bildlichen Darstellung wirklich dienstbar machen.

Die praktischen Resultate, welche ich selbst auf neuem Wege vorgehend, erreicht habe, begründen dagegen die Hoffnung, daß wir nunmehr tatsächlich im Besitze brauchbarer, unmittelbar wirkender Stereoskopbilder sind. Und zwar lassen sich diese Bilder durch das nachstehend skizzierte Verfahren in so einfacher Weise herstellen, daß sie selbst der Massenproduktion kein Hindernis entgegenstellen.[2])

Ich ging aus von der Wirkung einer Linse, welche Lichtstrahlen, die von einem Punkte ausgehen, parallel richtet, vorausgesetzt, daß der leuchtende Punkt in Brennweite von der Linse entfernt ist (Figur 1).

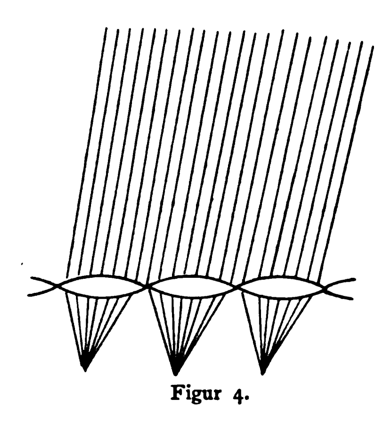
1) Ein Aufsatz über das „Parallax-Problem" von G. O. 'tHooft findet sich z. B. in dieser Zeitschr. 9. 1. 1910.

2) Herstellung und Vertrieb solcher Bilder findet bereits statt durch die Firma „Stereo-Photographie A.-G." in Zürich.

Entspricht seine Lage gerade der Lage des Brennpunktes, so ist die Richtung der durch die Linse hindurchgetretenen Strahlen parallel der Linsenachse. Ist die Lage des Punktes dagegen etwas seitlich vom Brennpunkt, also exzentrisch zur Linsenachse, so nehmen die parallel gerichteten Strahlen einen zu dieser letzteren schief gerichteten Verlauf (Figur 2).

Liegt der Punkt rechts vom Brennpunkt, so laufen die Strahlen nach dem Durchtritt durch die Linse nach links, von einem leuchtenden Punkte links von der Achse dagegen nach rechts (Figur 3).

Genau der umgekehrte Vorgang findet wegen der Umkehrbar-



Figur 4.

keit der Strahlenrichtung statt, wenn paralleles Licht auf die Linse einfällt. Die Strahlen werden zu einem Lichtpunkt gesammelt. Dieser liegt im Brennpunkt, wenn die einfallenden Strahlen der Linsenachse parallel verlaufen, er liegt links oder rechts davon, wenn die einfallenden Strahlen schräg von rechts oder schräg von links auf die Linse auftreffen.

Wir bilden nun ein System aneinanderhängender mikroskopisch feiner Linsen, welche sich, ähnlich wie die Oberfläche eines Insektenauges, zu einer kontinuierlichen Fläche zusammenfügen, nur mit dem Unterschied, daß die von uns gebildete Fläche nicht gewölbt, sondern eben ist.

Lassen wir auf diese zusammengesetzte Linsenfläche parallel gerichtetes Licht auftreten, so entfaltet jedes Einzellinschen die oben ausgeführte strahlenrichtende Wirkung und es werden die parallelen Lichtstrahlen in einzelne Bündel zerlegt, und zu Lichtpunkten gesammelt (Figur 4).

Die Lage dieser Lichtpunkte ist einerseits bestimmt durch die

3*

Brennweite der Einzellinschen, anderseits durch die Richtung der einfallenden Lichtstrahlen. Jeder Einfallsrichtung entspricht ein ganz bestimmter Sammelpunkt. Wir bringen jetzt hinter die Linsenfläche eine lichtempfindliche Schicht, und zwar gerade in einer Entfernung, welche der Brennweite gleich ist, wo also von den Linschen die Lichtpunkte entworfen werden.

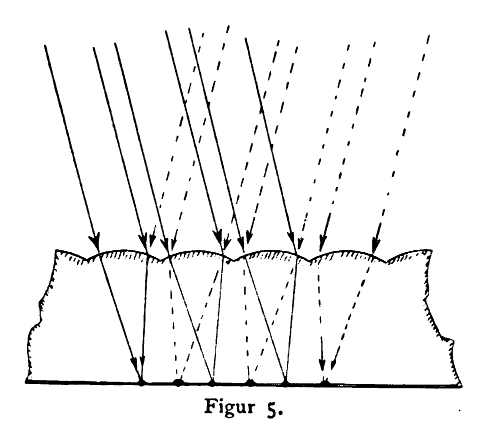
Betrachten wir nach Fertigstellung eine solche Kopie mitsamt den vorgeschaltenen Linschen, so bemerken wir folgende Erscheinung: Die auf der empfindlichen Schicht gezeichneten Punkte sind durch die Linse hindurch zwar sichtbar, aber nicht nach allen Richtungen, sondern nur nach einer bestimmten; nämlich nach der, aus welcher das kopierende Licht eingefallen war; denn die strahlenrichtende Wirkung der Linsen entfaltet sich beim Betrachten in ganz derselben Weise, wie beim Kopieren, nur in umgekehrtem Sinne.

Der nächste Schritt zur Erreichung unseres Zieles ist einfach: Wir schicken das kopierende Licht vor dem Auftreffen auf die Linsenfläche durch ein photographisches Negativ. Die verschiedenen Einzellinschen erhalten je nach ihrer zufälligen Lage hinter hellen oder dunkeln Stellen des Negatives viel, wenig oder kein Licht und zeichnen dementsprechend intensive, schwächere oder keine Punkte. In ihrer Gesamtheit betrachtet, fügen sich diese Einzelpunkte zu einem zusammenhängenden kontinuierlichen Positiv zusammen, welches, wie jeder Einzelpunkt, nur aus der Richtung des eingefallenen Lichtes gesehen werden kann.

Hervorgehoben sei noch besonders, daß von der Linsenseite betrachtet, man von dem Punktcharakter desselben nichts wahrnimmt; denn wie die Skizze (Figur 4) zeigt, schließen sich nach dem Durchtritt die parallelen Lichtbündel eines jeden Einzellinschens unmittelbar, d. h. ohne Lücke an das Lichtbündel des nächsten Einzellinschens an. Es ist dies deshalb wichtig, weil dadurch eine sehr vollkommene Kontinuität des betrachteten Bildes zustande kommt.

In Verfolgung unseres Zieles haben wir für diese Kopie das rechte Teilbild eines stereoskopischen Bilderpaares gewählt und dasselbe durch Licht kopiert, welches von rechts eingefallen ist. Auf dieselbe Fläche lassen wir nun noch ein zweites Mal Licht eintreten, diesmal aber schräg von links, wobei es vor dem Auftreffen durch das linke Teilbild desselben Stereoskopbilderpaares gesandt wird. Auch jetzt entsteht wieder ein kontinuierliches Positiv, welches

aber zum Unterschied vom ersteren nur gesehen wird, wenn man von links auf die Platte sieht. Betrachten wir nun diese Doppelkopie in gerader Haltung von der Linsenseite her! Das rechte Auge blickt wegen seiner Lage rechts von der Medianlinie von rechts auf die Bildfläche und sieht deshalb das rechte stereoskopische Teilbild. Gleichzeitig nimmt aber das linke Auge, mehr von links schauend, das linke stereoskopische Teilbild, und zwar nur dieses wahr. Weil aber jedes Auge sein Bild an derselben Stelle sieht, verschmilzt es der Beschauer infolge des Fusionszwanges zu einer Einheit. Diese weist entsprechend ihrer Syn-



Figur 5.

these aus zwei stereoskopischen Einzelbildern die optischen Merkmale auf, welche das abgebildete Objekt nach zwei verschiedenen Seiten hin darbietet. Es muß deshalb den Charakter der Räumlichkeit zum Ausdruck bringen.

Dies beim Betrachten von der Frontseite her. Was man auf der Rückseite wahrnimmt, ist eine Summe von Punkten. Je ein Paar gehört zu einem Einzellinschen, wobei der eine Punkt links vom Schnittpunkt der Linsenachsen mit der Bildebene liegt, der andere rechts (vgl. Figur 5). Durch die Summe aller Punkte kommt ein unscharfes zum Teil doppelt konturiertes Bild zustande, weil die beiden Einzelbilder ohne die strahlenrichtende Wirkung der Linsen gleichzeitig beiden Augen zugänglich sind.

So weit die schematische Skizzierung! — Nun die praktische Ausführung! Diese gestaltet sich einfacher, als es auf den ersten Blick erscheinen möchte. Ein Film, dessen eine Fläche durch Prägung mittels eines Klischees eine Summe aneinandergereihter

Einzellinschen aufgepreßt erhielt, dessen Rückfläche die lichtempfindliche Schicht trägt, und dessen Dicke gleich der Brennweite der Einzellinschen ist, erfüllt alle geforderten optischen Bedingungen (Figur 5). Daß aus technischen Gründen an Stelle sphärischer zylindrische Linsen aufgepreßt sind, ändert nichts an der optischen Wirkung, wenn beim Kopieren des Bildes nur dafür gesorgt wird, daß die Zylinderachsen bei der Betrachtung senkrecht zu stehen kommen.

Ein solcher „Stereo-Film", der sich von einem gewöhnlichen Planfilm nur durch die erwähnte Prägung und eine spezielle Dicke auszeichnet, ist ohne weiteres fähig, ein stereoskopisches Bilderpaar optisch getrennt aufzunehmen und es so zur Anschauung zu bringen, daß ein echtes Stereoskopbild gesehen wird, vorausgesetzt, daß richtig kopiert wurde. Denn es muß darauf geachtet werden, daß das kopierende Licht nicht aus einer beliebigen Richtung auf die Platte einfällt, sondern wie eben ausgeführt, für jedes der beiden stereoskopischen Einzelbilder nur aus derjenigen, aus welcher das betreffende Bild nachher gesehen werden soll. Diese spezielle Forderung des Kopierverfahrens läßt sich in verschiedener Weise unschwer erreichen, z. B. bei Verwendung eines Kopierkastens mit entsprechenden Fenstern, durch welche das kopierende Licht richtig auf die Platte einfällt.

Zum Schluß noch einige Worte über das fertige Bild! Bereits wurde erwähnt, daß dasselbe, wie nach den Ausführungen einleuchtend ist, von derjenigen Seite angesehen werden muß, welche die Linsenprägung aufweist. Ob dabei das Licht von der Seite des Beschauers (Aufsichtsbild) oder der Rückseite des Bildes (Durchsichtsbild) einfällt, ist im Prinzip gleichgültig, abgesehen von der allgemeinen Regel, daß Diapositive die größere Bilddichte verlangen. Praktische Versuche zeigen jedoch, daß der stereoskopische Effekt in Durchsicht ungleich besser zur Geltung kommt. Von Einfluß auf die Wirkung ist auch die Entfernung, in welcher man das Bild vor den Augen hält; bei den gewählten absoluten Dimensionen der Einzellinschen ist die normale Lesedistanz am vorteilhaftesten.

(Eingegangen am 22. April 1914.)

Untersuchung über die Spektren von Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Von

Karl Hof.

Mit 9 Figuren im Text und 1 Tafel.

Seit man weiß, daß ein und dasselbe Element je nach den Leuchtbedingungen verschiedene Spektren geben kann und auch Verbindungen charakteristische Emissionsspektren besitzen, ist das Studium der spektroskopischen Erscheinungen wesentlich schwieriger geworden. Treten bei der Untersuchung eines Körpers mehrere Spektren auf, so ist die Frage, ob mehrfache Spektren oder Verbindungsspektren vorliegen und welchem Gebilde jedes einzelne Spektrum zukommt, in den wenigsten Fällen mit einiger Sicherheit zu beantworten. Die theoretische Spektroskopie ist auf viel zu unsicheren Grundlagen aufgebaut, als daß sie hierüber Aufschluß erteilen könnte. Man ist deshalb von Fall zu Fall auf eingehende Untersuchungen mittels des Experimentes angewiesen und kommt auch so meist nur zu Vermutungen über den Ursprung der einzelnen Spektren.

Besonders kompliziert liegen die Verhältnisse beim Kohlenstoff und seinen Verbindungen. Als Ursprung der Emissionsspektren kommen außer C nur solche Verbindungen in Betracht, die bei hoher Temperatur oder durch den elektrischen Strom nur wenig oder gar nicht zersetzt werden, also C + O, C + H, C + N, C + Cl. Wir wollen hier nur die Spektren von CO und CO_2 betrachten.

Schon lange waren von Kohlenstoff und seinen Verbindungen das Linienspektrum, das sogenannte Kohlenoxydspektrum, das Swanspektrum, das (C + H)- und das Cyanspektrum bekannt. Durch die Untersuchungen von Deslandres, bzw. Deslandres und D'Azambuja wurden nun unsere Kenntnisse bedeutend vermehrt, indem Deslandres einerseits die schon bekannten Spektren im Ultraviolett verfolgte, andererseits die dritte und vierte positive, die erste nega-

tive, und in Gemeinschaft mit D'Azambuja, die zweite negative und eine zwischen λ 4680 und 3398 (sogenannte Gruppe von Deslandres und D'Azambuja) gelegene Gruppe entdeckte. — Ich gebe im folgenden kurz eine Zusammenstellung der einzelnen Spektren, sowie die Versuchsbedingungen, unter denen man sie erhält.[1])

1. Das Linienspektrum der Kohle wurde im sichtbaren Teil ausgemessen von Angström und Thalén,[2]) Eder und Valenta,[3]) sowie von Gramont,[4]) im Ultraviolett von Liveing und Dewar,[5]) Hartley und Adeney,[6]) Eder und Valenta,[7]) Deslandres,[8]) von Exner und Haschek.[9])

Um das Linienspektrum zu erhalten, läßt Angström den Funken zwischen Kohlestäben übergehen. Auf gleiche Weise erhält Deslandres die ultravioletten Kohlelinien, bekommt sie aber auch mit kondensierten Funken in irgend einem kohlehaltigen Gas. Im gewöhnlichen Kohlebogen ist nur eine einzige Linie zu sehen, im tönenden Lichtbogen weist hingegen La Rosa[10]) das vollständige Linienspektrum nach. Durch Selbstinduktion werden die Funkenlinien zerstört, was zuerst Gramont beweist und erst später findet La Rosa den gleichen Einfluß auf die Bogenlinien.

Allgemein wird angenommen, daß dieses Spektrum der Kohle selbst angehört.

2. Über das Linienspektrum des Sauerstoffs vgl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. VI.

3. Das Swanspektrum tritt unter ähnlichen Bedingungen aut wie das Linienspektrum, also bei Entladungen in allen kohlenstoffhaltigen Gasen und im Kohlebogen, dann aber auch in allen Flammen, die Kohlenstoff enthalten. Seine Zugehörigkeit zu irgend einem Element oder einer Verbindung ist noch sehr ungewiß; einige Autoren schreiben es der Kohle, andere einer Verbindung (C + O) zu. Neuerdings nennt es Meunier[11]) ein Spektrum der Oxydierung und der explosiblen Verbrennung. — Die nach Violett abschattierten Banden werden in fünf Gruppen eingeteilt. Die vier ersten bei λ 6188,3; 5635,0; 5165,0 und 4737,0 wurden von Angström und Thalén,[12]) genau von Eder und Valenta,[13]) sowie von Watts[14]) gemessen, die Gruppe 4381 von Kayser und Runge, Eder und Valenta[13]) und von Watts.[14])

4. Das Kohlenoxydspektrum kommt vielfach als Verunreinigung in Geißlerröhren vor. Seine nach Violett abschattierten Banden, die in zwei Serien zerfallen, wurden genau gemessen von

Loos.[15]) Neue Banden fanden Deslandres (bei 3893,1) und Croze[16]) (fünf Banden im Ultrarot). — Dieses Spektrum tritt auf bei elektrischen Entladungen (ohne Kondensator) in CO und CO_2, ebenfalls in Funken zwischen Kohleelektroden, wenn Sauerstoff zugegen ist. Von vielen Forschern wird es dem Kohlenoxyd zugeschrieben.

5. Die von Deslandres, bzw. Deslandres und D'Azambuja gefundenen Gruppen wurden erhalten im Funken zwischen Kohleelektroden in CO, CO_2, CH_4 und Acetylen oder auch in gewöhnlichen Geißlerröhren mit Silber-, Platin- und Aluminiumelektroden. Um festzustellen, ob die neuen Banden nicht etwa von Verunreinigungen der Elektroden herrühren, wurden die einzelnen Gruppen mit den drei verschiedenen Metallelektroden nachgewiesen. — Leider liegen genauere Versuchsangaben nur in einer Publikation vor, nämlich in den Ann. chim. et phys.[17])

Die dritte positive Gruppe[18]) erscheint als Fortsetzung des Kohlenoxydspektrums von λ 3825 bis 2295. Ihre Banden sind nach Violett abschattiert. Zugleich mit der dritten positiven Gruppe erscheint die vierte positive,[18]) dessen nach Rot abschattierte Banden zwischen λ 2631 und 2045 liegen. Beide Spektren erscheinen unter gleichen Bedingungen wie das Kohlenoxydspektrum. Die beiden folgenden Gruppen treten nur im negativen Glimmlicht auf: die erste negative[19]) bei niederem Druck im Kathodenlicht der kohlehaltigen Gase, die zweite negative[20]) Gruppe nur in CO_2.

Bei Atmosphärendruck erscheint sowohl in CO, wie in CO_2 im kondensierten Funken und beim Einschalten von Selbstinduktion neben dem Swanspektrum die zweite Gruppe von Deslandres und D'Azambuja,[21]) dessen Banden nach Violett abschattiert und wovon zwei in Linien aufgelöst sind.

6. Das Cyanspektrum wird häufig noch zum Swanspektrum gerechnet, da es sich in vieler Beziehung wie dieses verhält. Es ist jedoch nachgewiesen, daß seine Banden in allen kohlenstoffhaltigen Gasen nur bei Gegenwart von Stickstoff auftreten. Die sechs Bandengruppen sind in Linien aufgelöst und nach Violett abschattiert.

Ich führe dieses Spektrum hier an, weil sein Auftreten bei meinen Versuchen, infolge der Stickstoffverunreinigungen, äußerst störend wirkte.

7. Das oben angeführte (C + H)-Spektrum tritt fast nur in den Kohlenwasserstoffflammen auf und wurde bei meinen Versuchen nie nachgewiesen.

Die Untersuchungen von Deslandres und D'Azambuja wurden

bis jetzt nie wiederholt, wenn man von Linienmessungen an der dritten und vierten Gruppe[22]) absieht. Auch Hagenbach[23]) fand im Bogen unter vermindertem Druck die ultravioletten Banden von Deslandres.

Die vorliegende Arbeit hat deshalb den Zweck, die Resultate von Deslandres, bzw. Deslandres und D'Azambuja nachzuprüfen. Zugleich soll sie aber auch den Einfluß von Kapazität, Selbstinduktion und Entladungsart auf die einzelnen Spektren untersuchen und die Unterschiede in den Spektren von CO und CO_2 feststellen.

Methode.

1. Darstellung der Gase.

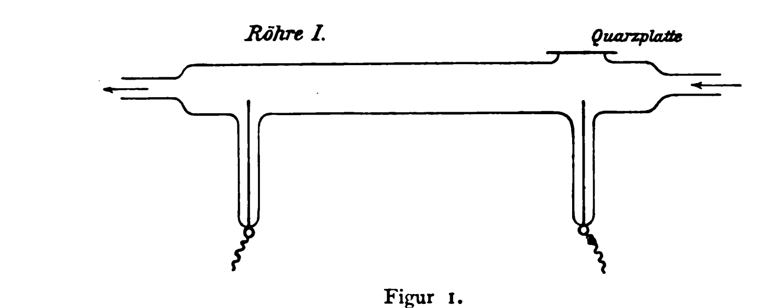
Zur Darstellung von CO_2 wurden zuerst Marmorstücke mit chemisch reiner Salzsäure im Kippschen Apparat zur Reaktion gebracht. Das entstehende Kohlendioxyd enthielt aber immer ziemlich große Mengen H_2S, da der erhältliche Marmor mit Gips verunreinigt war. Da die letzten Spuren von H_2S auch durch Waschen mit oxydierender Flüssigkeit nicht entfernt werden konnten, wurde schließlich käufliche Soda zweimal umkristallisiert und zur Gasdarstellung verwendet. Das Trocknen des Gases erfolgte durch P_2O_5 und konzentrierte H_2SO_4. Um eventuelle Verunreinigungen, die aus den Trockengefäßen herrühren konnten, zu eliminieren, strömte das Gas bei einem ersten Versuch direkt in die Entladeröhre. Bei einem zweiten Versuch wurde die Phosphorpentoxydröhre eingeschaltet und bei einem dritten Versuch nur die Schwefelsäurewaschflasche. Unterschiede in den Spektren konnten dabei keine beobachtet werden, außer den Wasserdampfbanden, die ohne Trockengefäß sehr intensiv erschienen. Ebenfalls konnte spektroskopisch kein Unterschied nachgewiesen werden für den Fall, daß Kohlendioxyd eine Lösung von Kaliumpermanganat durchströmte, und es wurde deshalb diese Waschflasche ganz weggelassen. Außer Stickstoff zeigten sich keine Verunreinigungen.

Kohlenoxyd konnte ziemlich rein aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden. Die Verunreinigung durch Stickstoff war aber doch größer als bei Kohlendioxyd, da erstens nicht so große Mengen Kohlenoxyd zur Verfügung standen, so daß das Ausspülen der ganzen Apparate (Trocken- und Waschgefäße, Entladeröhre) nicht längere Zeit fortgesetzt werden konnte und andererseits bei der Darstellung von CO das Entwicklungs-

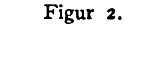
gefäß erwärmt werden mußte, wobei sich beständig der anhaftende Stickstoff von den Wänden löste. Geringe Menge CO_2, welche neben CO entstehen, wurden mittels Kalilauge absorbiert.

2. Entladeröhren.

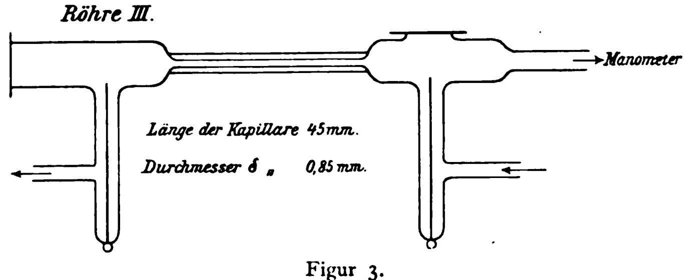
Die verschiedenen Formen der Entladeröhren zeigen die nachstehenden Figuren.



Figur 1.



Figur 2.



Figur 3.

Da auch der ultraviolette Teil des Spektrums untersucht werden sollte, so wurden mit Siegellack Quarzfenster aufgekittet. Siegellack als Verunreinigung gibt aber das Kohlenoxydspektrum. Seine Intensität war jedoch nur gering, was durch spektrographische Auf-

nahmen leicht gezeigt werden konnte. Störender machten sich die Stickstoffverunreinigungen; Spuren davon erzeugten das Cyanspektrum.

Röhre II gestattet leicht eine Verschiebung der Elektroden; mit Röhre III konnte zu gleicher Zeit das Kapillar- und Elektrodenlicht spektrographisch aufgenommen werden.

Das Reinigen der Trockengefäße, der Zuleitungs- und Entladeröhren erfolgte mittels Evakuieren und Spülen mit dem zu untersuchenden Gas. Gewöhnlich wurden während eines Nachmittags die Gefäße abwechselnd evakuiert und mit Gas gespült, dann mit CO, bzw. CO_2 auf Atmosphärendruck gefüllt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde die Reinigung auf die gleiche Weise wiederholt. Im Verlaufe einiger Tage zeigte dann das Spektrum nur noch die ultravioletten Cyanbanden als Verunreinigung. Aber ganz ließ sich der Stickstoff nie vertreiben, was sich am besten durch folgenden Versuch zeigte: Eine Glasröhre wurde in der Mitte kugelförmig aufgeblasen. In die Erweiterung hinein ragten die vorher ausgeglühten und in die Enden der Glasröhre eingeschmolzenen Platinelektroden. Durch zwei seitliche Ansatzröhren konnte evakuiert und CO_2 eingeleitet werden. Während die Röhre ausgepumpt und mit Gas gespült wurde, erhitzte ich sie bis zur Rotglut; zugleich gingen elektrische Entladungen hindurch. Nach einer Stunde erzeugte der sekundäre Strom des Induktoriums kein Cyanspektrum mehr im sichtbaren Teil, ganz rein waren die Kohlenoxydbanden zu sehen. Sobald aber in den sekundären Stromkreis Kapazität und Selbstinduktion eingeschaltet wurde, erschien das Glimmlicht grünlich und im Spektrum sah man deutlich die Banden des Cyans.

Ursprünglich war beabsichtigt, die Untersuchung mit Platin-, Silber- und Aluminiumelektroden durchzuführen. Es wäre ja denkbar, daß oxydierbare Elektroden eine andere Intensitätsverteilung im Spektrum erzeugen als solche von Platin. Die Platin- und Kupferelektroden leiden aber an dem Übelstand, daß sie, besonders bei geringem Elektrodenabstand, sehr intensiv die Metallinien emittieren und man erhält dann statt des erwarteten Bandenspektrums ein Linienspektrum des Elektrodenmetalls. Die Untersuchung beschränkte sich deshalb auf den Nachweis der verschiedenen Spektren mit Ag-, Pt- und Al-Elektroden; alle weiteren spektrographischen Aufnahmen erfolgten nur mit Aluminiumelektroden.

3. Stromquellen.

Es wurden drei verschiedene Stromquellen benutzt, nämlich:

1. Der Strom eines Induktoriums von Carpentier, Paris, das mit acht Akkumulatoren betrieben wurde. Die primäre Stromstärke betrug im Mittel 2 Ampère, die Funkenlänge bei derselben Stromstärke ca. 10 cm. Als Unterbrecher diente ein gewöhnlicher Hammerunterbrecher.

2. Der sekundäre Strom des gleichen Induktoriums ohne Unterbrecher, durch dessen primäre Leitung Einphasenwechselstrom geschickt wurde.

3. Der Strom einer Holtzschen Influenzelektrisiermaschine, die durch einen kleinen Elektromotor betrieben wurde. Die dadurch erzielte Lichtintensität im Geißlerrohr war nur klein. Um elektrische Schwingungen zu verhindern, mußten zudem noch Flüssigkeitswiderstände in den Schließungskreis eingeschaltet werden, welche die Intensität noch weiter herabsetzten.

4. Kapazität und Selbstinduktion.

Der mir zur Verfügung stehende Kondensator bestand aus zwanzig mit Stanniol belegten Glasplatten, die nebeneinandergeschaltet wurden. Die absolute Messung mit dem ballistischen Galvanometer ergab folgende Werte:

1.	Platte	742 cm
2.	„	785 „
3.	„	765 „
4.	„	804 „
5.	„	751 „
Mittel		769 cm

Die Abweichungen der einzelnen Werte erklären sich leicht durch die verschiedene Dicke der einzelnen Platten; außerdem waren die Stanniolbelege mehr oder weniger defekt. Übrigens hat die Angabe der Kapazität nur einen relativen Wert, da einerseits ihre Größe mit der elektrischen Wellenlänge variiert, andererseits bei hohen Spannungen die Umgebung der Platten nicht mehr isolierte, was sich durch sehr intensive Büschelentladungen längs des Randes der Stanniolschicht bemerkbar machte.

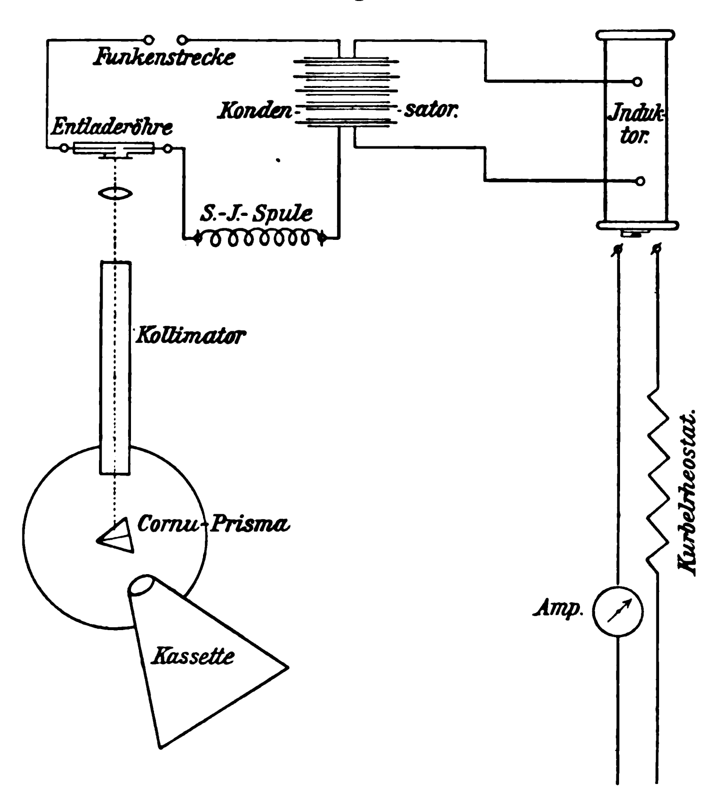
Selbstinduktionsspulen benutzte ich vier, mit folgenden Konstanten:

1. Spule	S.-I. =	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ Henry;	Widerstand =	0,42 Ohm
2. „	S.-I. =	$39 \cdot 10^{-4}$ „	„ =	5,6 „
3. „	S.-I. =	$46 \cdot 10^{-4}$ „	„ =	6,3 „
4. „	S.-I. =	0,31 „	„ =	210 „

Die Selbstinduktionen wurden durch Vergleich mit Selbstinduktionsnormalen mittels der Brückenmethode bestimmt. Die gemessenen Widerstände gelten für Gleichstrom.

Selbstinduktionsspule 1 bestand aus wenigen Windungen eines blanken Kupferdrahtes, so daß durch Einschalten einer verschiedenen Anzahl Windungen die Selbstinduktion variiert werden konnte. Spule 4 ist die sekundäre Spule eines Induktoriums ohne Eisenkern.

Schaltungsschema.



Figur 4.

5. Spektrographen.

Für den sichtbaren Teil des Spektrums stand mir ein Glasspektrograph, für den ultravioletten Teil ein Quarzspektrograph zur Verfügung.

Der Glasspektrograph ist ein mit zwei Flintglasprismen von ca. 60° brechendem Winkel ausgestattetes Spektrometer der Societé Genevoise, das an Stelle des Fernrohres eine Kamera trägt. Die Brennweite des achromatisierten Kollimatorobjektivs beträgt ca. 32 cm, der Linsendurchmesser 3,4 cm; die Brennweite des achromatisierten Kameraobjektivs ca. 38 cm bei einem Linsendurchmesser von 3,4 cm. Beide Prismen waren vor Lichtzutritt von außen durch Kartongehäuse geschützt.

Der Quarzspektrograph, gebaut von der Firma Schmidt & Hänsch, Berlin, ist ausgerüstet mit einem Cornuprisma. Die Dicke der Kollimatorlinse beträgt 2 mm, ihre Brennweite ca. 23,5 mm; die Dicke des Kameraobjektivs 3 mm, seine Brennweite ca. 24 cm. Zum Abblenden der Randstrahlen diente eine Blende mit einer Öffnung von 16 mm. Da das Bild des Spektrums nicht in eine Ebene fällt, wurde die Kassette daraufhin korrigiert, so daß nunmehr die Films eine Wölbung erhielten. Der Film wurde in der Kassette in die Bildfläche gepreßt. Mittels einer Mikrometerschraube konnte die Kassette in vertikaler Richtung bewegt werden, so daß auf demselben Film zwölf Aufnahmen Platz fanden.

Ich benutzte photographische Platten von Wratten & Wainwright, sowie Agfa-isorapid, Planfilms Agfaisorapid. Der Vorteil der günstigen Sensibilisierung für Rot bei den erstgenannten Platten wurde durch ihre geringere Empfindlichkeit im Violett stark beeinträchtigt. Aus diesem Grunde kamen meist Agfaplatten zur Verwendung.

Als Entwickler diente Glycin Hauff mit Pottasche und Natriumsulfit.

6. Ausmessung der Spektren.

Zum Ausmessen der Platten und Films verwendete ich ein von der Firma Töpfer & Sohn, Potsdam, gebautes Meßmikroskop mit einem Meßbereich von 8 cm. Der Mikrometerkopf der Schraube ist in 100 Teile geteilt und gestattet noch die Schätzung eines Zehntel. Eine volle Umdrehung der Schraube verschiebt die Meß-

platte um 0,5 mm. Es können somit Verschiebungen, resp. Abstände im Spektrum von $^1/_{2000}$ mm abgelesen werden.

Etwa 30 Linien des Eisenspektrums wurden als Normalen fixiert, hierauf das Spektrum durchgemessen und dann zwischen den Normalen auf die gewünschten Linien und Kanten interpoliert. Eine Korrektionsformel, worin der Umstand berücksichtigt wird, daß die Verbindungslinie zweier Normalpunkte ein Kurvenbogen und keine Gerade ist, wandte ich nicht an, da die Genauigkeit der Ablesung kleiner ist als dieses Korrektionsglied. Der Maßstab, nach dem ich die Interpolation ausführte, war so gewählt, daß 1 A.-E. einem Zentimeter entspricht.

Die Dispersionskurve für den Glasspektographen ergibt für:

λ 5615 — 5190	ca. 6,5 mm	1 mm = 65 A.-E.
5190 — 4840	ca. 6,5 „	1 „ = 54 A.-E.
4840 — 4510	ca. 8 „	1 „ = 41 A.-E.
4510 — 4390	ca. 3,8 „	1 „ = 32 A.-E.
4390 — 4125	ca. 10 „	1 „ = 27 A.-E.
4125 — 3910	ca. 11 „	1 „ = 20 A.-E.
3910 — 3750	ca. 20 „	1 „ = 8 A.-E.

Die Genauigkeit der Messung beträgt für den Glasspektrographen im Orange 2 A.-E., im Blau 0,2 A.-E., dabei aber scharfe Linien vorausgesetzt.

Für den Quarzspektrographen ergibt sich folgende Tabelle:

λ 4834 — 4509	ca. 2 mm	1 mm = 162 A.-E.
4509 — 4123	ca. 3 „	1 „ = 128 A.-E.
4123 — 3884	ca. 2,5 „	1 „ = 95 A.-E.
3884 — 3578	ca. 4 „	1 „ = 76 A.-E.
3578 — 3373	ca. 4 „	1 „ = 51 A.-E.
3373 — 3134	ca. 5,4 „	1 „ = 43 A.-E.
3134 — 2976	ca. 4 „	1 „ = 39 A.-E.
2976 — 2832	ca. 5 „	1 „ = 29 A.-E.
2832 — 2665	ca. 7 „	1 „ = 24 A.-E.
2665 — 2510	ca. 10 „	1 „ = 15 A.-E.

Die Genauigkeit der Messung wird hier im sichtbaren Teil des Spektrum sehr gering, im Ultraviolett beträgt sie je nach Wellenlänge und Linienschärfe 0,2 — 2 A.-E.



Untersuchungen.

Vergleicht man die Tabelle, in welcher die Spektren eingetragen sind (Fig. 5) mit den Dispersionskurven der Apparate, so erkennt man sofort eine Schwierigkeit der Untersuchung. Die Dispersion ist viel zu klein, als daß man die Struktur der Banden bestimmen oder genaue Wellenlängenmessungen ausführen könnte. Einzelne Gruppen bedecken sich zudem oder die Bandenköpfe sind unscharf, wie z. B. bei der dritten positiven Gruppe. Auf den Films kann man von 3800 an aufwärts nicht sicher bestimmen, ob Linien oder Bandenköpfe vorliegen. — Die einzelnen Messungen hatten deshalb nur den Zweck, die verschiedenen Banden mit den Deslandresschen Gruppen zu identifizieren. Dem Nachteil kleiner Dispersion steht nun aber die große Lichtstärke des Quarzspektrographen gegenüber. Dieselbe ist hier absolut notwendig, da oft einzelne, schwach leuchtende Punkte spektrographisch aufzunehmen sind. Will man die Intensitäten der Banden und Gruppen miteinander vergleichen, so ist von zwölf- bis zwanzigstündigen Expositionen abzusehen. Diese Dauerexpositionen verboten sich hauptsächlich aus praktischen Gründen. Da für die ultravioletten Gruppen okulare Beobachtung ausgeschlossen war, so mußten systematisch einige hundert Aufnahmen gemacht werden, die schon bei einer durchschnittlichen Exposition von 30 Minuten viel Zeit in Anspruch nahmen.

Die große Lichtstärke und kleine Dispersion haben zugleich den Vorteil, daß die einzelnen Banden sehr scharf hervortreten und so ihre Zugehörigkeit zu einer Gruppe schon ohne Messung erkannt wird. — Der größte Teil der Versuche wurde mit dem Induktorium ausgeführt, wobei folgendes Versuchsschema beobachtet wurde:

a) Variation des Gasdruckes.

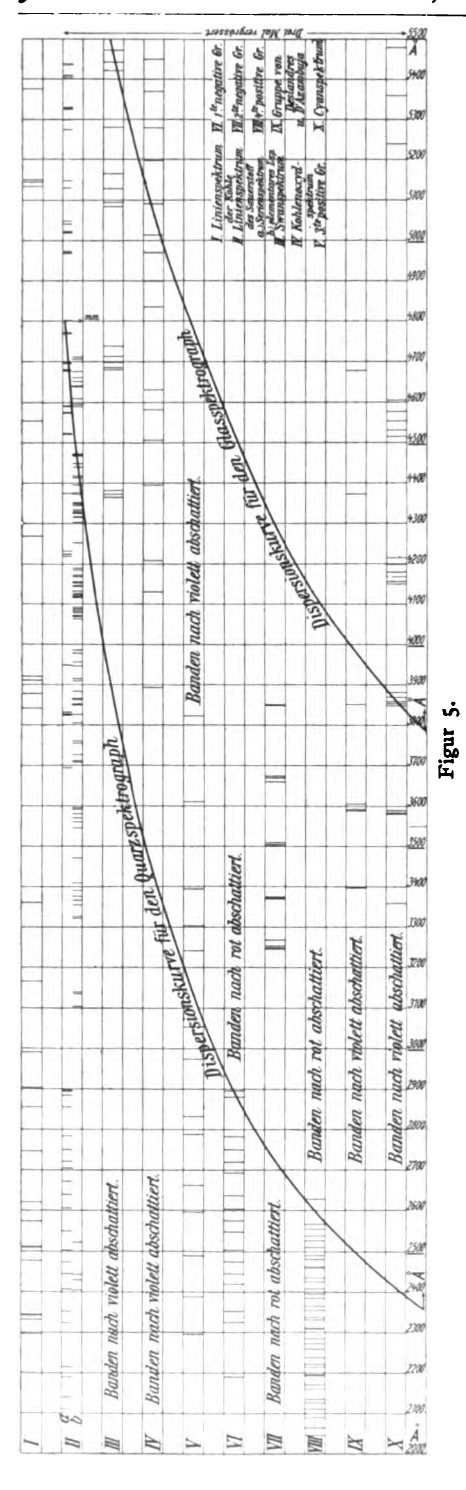
b) Wirkung eingeschalteter Kapazität und Selbstinduktion. Einfluß vorgeschalteter Funkenstrecken.

c) Strömungsmethode.

d) Versuche mit Einphasenwechselstrom.

e) Versuche mit der Influenzelektrisiermaschine.

Der Einfluß der Stromdichte ergab sich durch Variieren des Kapillarendurchmessers. Einfacher war jedoch der Vergleich der spektrographischen Aufnahmen vom Licht der Kapillare und des Glimmlichtbüschels vor derselben. Oft war in diesem Büschel die Stromdichte (und nur auf diese kommt es ja an, nicht auf die



Figur 5.

Stromstärke) zwanzig- bis dreißigmal kleiner als in der Kapillare.

Okulare Beobachtungen wurden besonders mit dem Glasspektrographen gemacht. Sie haben den Vorteil, daß sie einzelne Erscheinungen viel besser erkennen lassen als spektrographische Aufnahmen; denn bei längerer Exposition sind die Versuchsbedingungen nicht immer genau konstant zu halten und man sieht dann auf der Aufnahme mehrere Phasen aufgezeichnet.

Bemerkungen zu den Intensitätstabellen.

Dieselben zeigen, wie sich die Intensitäten mit Druck, Kapazität und Selbstinduktion ändern. Wegen den zum Teil ganz verschiedenen Versuchsbedingungen ist eine vergleichende Angabe sehr erschwert. Die größte Intensität wird auf jeder Aufnahme mit 5, die kleinste mit 1 bezeichnet. Jede Exposition betrug 30 Minuten.

Es bedeutet:

I = Intensität,
L = Selbstinduktion,
C = Kapazität,
p = Druck,
K = Kathode,
A = Anode.

Linienspektrum (C u. O).

Strömendes CO				Strömendes CO_2			
p	*C*	*L*	*I*	*p*	*C*	*L*	*I*
< 1 mm K	—	—	0	< 1 mm K	—	—	0
" A	—	—	0	" A	—	—	0
28 mm K	—	—	0	28 mm K	—	—	0
" A	—	—	0	" A	—	—	0
30 mm K	—	—	0	32 mm K	—	—	0
" A	—	—	0	" A	—	—	0
82 mm K	—	—	0	95 mm K	—	—	0
" A	—	—	0	" A	—	—	0
100 mm K	—	—	0	130 mm K	—	—	0
" A	—	—	0	" A	—	—	0
250 mm K	—	—	0	222 mm K	—	—	0
" A	—	—	0	" A	—	—	0
27 mm	—	—	0	27 mm	—	—	0
"	1 Platte	—	1	"	2 Platten	—	0
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	1	"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	1
"	2 Platten	—	2	"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	1				
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ "	1				
"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
1—2 mm	"	—	0	1—2 mm	11 Platten	—	5
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ "	3
"	8 Platten	—	0	"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	1
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
60 mm	1 Platte	—	1				
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
27 mm	4 Platten	—	4	27 mm	4 Platten	—	3
"	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	2	"	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	2
"	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0

Swanspektrum.

p	*C*	*L*	*I*	*p*	*C*	*L*	*I*
< 1 mm K	—	—	0	< 1 mm K	—	—	0
" A	—	—	0	" A	—	—	0
28 mm K	—	—	1	28 mm K	—	—	0
" A	—	—	1	" A	—	—	0
30 mm K	—	—	2	32 mm K	—	—	0
" A	—	—	0	" A	—	—	0
82 mm K	—	—	2	95 mm K	—	—	0
" A	—	—	3	" A	—	—	0
100 mm K	—	—	3	135 mm K	—	—	0
" A	—	—	1	" A	—	—	0
250 mm K	—	—	1	222 mm K	—	—	0
" A	—	—	1	" A	—	—	0
27 mm	—	—	5	27 mm	—	—	0
"	1 Platte	—	5	"	2 Platten	—	1

Swanspektrum (Fortsetzung).

Strömendes CO				Spannendes CO_2			
p	C	L	I	p	C	L	I
<27 mm	1 Platte	$0,4 \cdot 10^{-4}$ Henry	5	<27 mm	2 Platten	$0,4 \cdot 10^{-4}$ Henry	1
,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	5	,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	3
,,	2 Platten	—	5	,,	,,	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	4
,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$,,	5				
,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	5				
,,	,,	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	5				
1—2 mm	,,	—	5	1—2 mm	11 Platten	—	2
,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$,,	5	,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$ Henry	3
,,	8 Platten	—	3	,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	2
,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$,,	5	,,	,,	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	5
,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	3				
,,	,,	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	3				
60 mm	1 Platte	—	2				
,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$,,	2				
,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	3				
,,	,,	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	4				
27 mm	4 Platten	—	1	27 mm	4 Platten	—	1
,,	+ 1 mm	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	1	,,	+ 1 mm	$0,8 \cdot 10^{-4}$ Henry	2
,,	Funken-	$1,61 \cdot 10^{-4}$,,	2	,,	Funken-	$1,61 \cdot 10^{-4}$,,	3
,,	strecke	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	2	,,	strecke	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	3

Kohlenoxydspektrum.

p	C	L	I	p	C	L	I
>1 mm K	—	—	5	<1 mm K	—	—	4
,, A	—	—	5	,, A	—	—	1
28 mm K	—	—	5	28 mm K	—	—	3
,, A	—	—	4	,, A	—	—	1
30 mm K	—	—	5	32 mm K	—	—	1
,, A	—	—	5	,, A	—	—	0
82 mm K	—	—	5	95 mm K	—	—	1
,, A	—	—	3	,, A	—	—	0
100 mm K	—	—	5	135 mm K	—	—	1
,, A	—	—	1	,, A	—	—	0
250 mm K	—	—	2	222 mm K	—	—	1
,, A	—	—	0	,, A	—	—	0
27 mm	—	—	4	27 mm	—	—	3
,,	1 Platte	—	0	,,	2 Platten	—	0
,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	2 Platten	—	1	,,	,,	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$,,	1				
,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	2				
,,	,,	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	0				
1—2 mm	,,	—	5	1—2 mm	11 Platten	—	0
,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$,,	5	,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	8 Platten	—	1	,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$,,	1	,,	,,	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	2				
,,	,,	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	2				
60 mm	1 Platte	—	0				
,,	,,	$0,4 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$0,8 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$3,23 \cdot 10^{-4}$,,	0				

Kohlenoxydspektrum (Fortsetzung).

Strömendes CO				Strömendes CO_2			
p	*C*	*L*	*I*	*p*	*C*	*L*	*I*
< 27 mm	4 Platten	—	0	< 27 mm	4 Platten	—	0
,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	Funken-	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0

Dritte positive Gruppe.

p	*C*	*L*	*I*	*p*	*C*	*L*	*I*
< 1 mm K	—	—	3	< 1 mm K	—	—	1
,, A	—	—	3	,, A	—	—	2
28 mm K	—	—	3	28 mm K	—	—	1
,, A	—	—	4	,, A	—	—	1
30 mm K	—	—	4	32 mm K	—	—	0
,, A	—	—	5	,, A	—	—	0
82 mm K	—	—	3	95 mm K	—	—	1
,, A	—	—	5	,, A	—	—	1
100 mm K	—	—	2	130 mm K	—	—	1
,, A	—	—	2	,, A	—	—	1
250 mm K	—	—	1	222 mm K	—	—	1
,, A	—	—	1	,, A	—	—	1
27 mm	—	—	3	27 mm	—	—	0
,,	1 Platte	—	2	,,	2 Platten	—	1
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	2	,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	1
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	1	,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	1
,,	2 Platten	—	1	,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	1
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0				
1—2 mm	,,	—	3	1—2 mm	11 Platten	—	1
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	3	,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ ..	1
,,	8 Platten	—	1	,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	1
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	1	,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	1
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	1				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	1				
60 mm	1 Platte	—	0				
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0				
27 mm	4 Platten	—	0	27 mm	4 Platten	—	1
,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	1
,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	1	,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	2
,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	4	,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	4

Vierte positive Gruppe.

p	*C*	*L*	*I*	*p*	*C*	*L*	*I*
< 1 mm K	—	—	2	< 1 mm K	—	—	0
,, A	—	—	3	,, A	—	—	0
28 mm K	—	—	2	28 mm K	—	—	0
,, A	—	—	2	,, A	—	—	0
30 mm K	—	—	3	32 mm K	—	—	0
,, A	—	—	4	,, A	—	—	0
82 mm K	—	—	2	95 mm K	—	—	0
,, A	—	—	2	,, A	—	—	0

Vierte positive Gruppe (Fortsetzung).

Strömendes CO				Strömendes CO_2			
p	*C*	*L*	*I*	*p*	*C*	*L*	*I*
< 100 mm K	—	—	2	< 130 mm K	—	—	0
" A	—	—	1	" A	—	—	0
250 mm K	—	—	0	222 mm K	—	—	0
" A	—	—	0	" A	—	—	2
27 mm	—	—	1	27 mm	—	—	0
"	1 Platte	—	0	"	2 Platten	—	0
"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
"	"	$0,8 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	"	$0,8 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	2 Platten	—	0	"	"	$3,23 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$0,8 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$3,23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
1—2 mm	"	—	1	1—2 mm	11 Platten	—	0
"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ "	1	"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	8 Platten	—	0	"	"	$0,8 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	"	$3,23 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	"	$0,8 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$3,23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
60 mm	1 Platte	—	0				
"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$0,8 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$3,23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
27 mm	4 Platten	—	0	27 mm	4 Platten	—	2
"	+ 1 mm	$0,8 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	+ 1 mm	$0,8 \cdot 10^{-4}$ "	2
"	Funken-	$1,61 \cdot 10^{-4}$ "	2	"	Funken-	$1,61 \cdot 10^{-4}$ "	4
"	strecke	$3,23 \cdot 10^{-4}$ "	4	"	strecke	$3,23 \cdot 10^{-4}$ "	5

Erste negative Gruppe.

p	*C*	*L*	*I*	*p*	*C*	*L*	*I*
< 1 mm K	—	—	2	< 1 mm K	—	—	
" A	—	—	1	" A	—	—	
28 mm K	—	—	4	28 mm K	—	—	—
" A	—	—	0	" A	—	—	—
30 mm K	—	—	4	32 mm K	—	—	—
" A	—	—	0	" A	—	—	—
82 mm K	—	—	3	95 mm K	—	—	—
" A	—	—	0	" A	—	—	—
100 mm K	—	—	2	130 mm K	—	—	—
" A	—	—	0	" A	—	—	—
250 mm K	—	—	0	222 mm K	—	—	—
" A	—	—	0	" A	—	—	—
27 mm	—	—	2	27 mm	—	—	0
"	1 Platte	—	0	"	2 Platten	—	0
"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
"	"	$0,8 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	"	$0,8 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	2 Platten	—	0	"	"	$3,23 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$0,8 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$3,23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
1—2 mm	"	—	1	1—2 mm	11 Platten	—	0
"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ "	1	"	"	$0,4 \cdot 10^{-4}$ "	0

Erste negative Gruppe (Fortsetzung).

Strömendes CO				Strömendes CO_2			
p	*C*	*L*	*I*	*p*	*C*	*L*	*I*
< 1—2 mm	8 Platten	—	0	< 1—2 mm	11 Platten	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
60 mm	1 Platte	—	0				
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
27 mm	4 Platten	—	0	27 mm	4 Platten	—	0
"	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0

Zweite negative Gruppe.

p	*C*	*L*	*I*	*p*	*C*	*L*	*I*
< 1 mm K	—	—	0	< 1 mm K	—	—	5
" A	—	—	0	" A	—	—	5
28 mm K	—	—	0	28 mm K	—	—	5
" A	—	—	0	" A	—	—	0
30 mm K	—	—	0	32 mm K	—	—	4
" A	—	—	0	" A	—	—	0
82 mm K	—	—	0	95 mm K	—	—	5
" A	—	—	0	" A	—	—	0
100 mm K	—	—	0	135 mm K	—	—	5
" A	—	—	0	" A	—	—	0
222 mm K	—	—	0	222 mm K	—	—	4
" A	—	—	0	" A	—	—	0
27 mm	—	—	0	27 mm	—	—	4
"	1 Platte	—	0	"	2 Platten	—	0
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	2 Platten	—	0	"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
1—2 mm	"	—	0	1—2 mm	11 Platten	—	3
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ "	3
"	8 Platten	—	0	"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	3
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	3
"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
60 mm	1 Platte	—	0				
"	"	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0				
"	"	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0				
27 mm	4 Platten	—	0	27 mm	4 Platten	—	0
"	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$ "	0
"	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0	"	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ "	0

(Fortsetzung folgt in Heft 3.)

Messungen am Bogen- und Funkenspektrum des Quecksilbers in internationalen Normalen.

Von

Leo Cardaun.

Mit 2 Figuren.

Einleitung.

Um die Neige des 19. Jahrhunderts eröffnete sich der Spektroskopie eine fruchtbringende Tätigkeit auf dem Gebiete der Erforschung der molekularen Struktur der Elemente und des in den Molekeln herrschenden Kräftespieles. Sie löst diese Aufgabe durch Rückschlüsse sowohl aus der in den Spektren auftretenden gesetzmäßigen Lagerung der Linien als auch aus den Veränderungen, welche die Linien im magnetischen Felde erfahren. Um die gesetzmäßige Anordnung der Linien zu erkennen, ist es notwendig, die Lage der Linien, d. h. ihre Wellenlänge, genau festzustellen.

Die Wellenlängenmessung ist daher vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen und wurde bis zum Jahre 1910 relativ zu den von Rowland bestimmten Eisenlinien ausgeführt. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich aber, daß diese Rowlandschen Normalen einen periodischen Fehler bis zu 0,02 A.-E. (1 A.-E. = 0,0000001 mm) aufweisen. Da aber die zu Gebote stehenden Hilfsmittel, insbesondere die nach Angabe von Rowland hergestellten Konkavgitter, gestatten, die relativen Messungen scharfer Linien bis auf wenige Tausendstel einer A.-E. genau auszuführen, so machten die Fehler des benutzten Maßstabes die experimentell erreichte Genauigkeit illusorisch.

Diesem Übelstand machte der Kongreß der „International Union for cooperation in solar research“ im Jahre 1910 durch die Einführung der „internationalen Normalen“ ein Ende. Als solche wurden die Mittel aus den durch Interferenzmethoden mit besonderer Sorgfalt von Fabry, Buisson, Eversheim und Pfund bestimmten Eisenlinien festgesetzt, welche sich auf die rote Cadmium-

linie $\lambda = 6438, 4722$ gründen. Die mittlere Abweichung der Resultate der verschiedenen Forscher beträgt nur 0,003 A.-E.

Es besteht daher für die Spektroskopie die Aufgabe, sämtliche Spektren nach den internationalen Normalen neu zu messen. Es ist aber einleuchtend, daß die Bestimmung von einem Beobachter nicht als endgültig betrachtet werden kann, wenn es sich darum handelt, die Hundertstel einer A.-E. sicherzustellen. Es ist daher wünschenswert, daß von verschiedenen Beobachtern und in verschiedenen Instituten Messungen vorgenommen werden. Nur auf diese Weise kann die Unabhängigkeit der erhaltenen Resultate von subjektiven Beobachtungsfehlern und zufälligen Untersuchungsbedingungen erwiesen werden auf einem Gebiete, bei dem es sich um sichere Bestimmung von 0,000000001 mm handelt.

Durch Interpolation zwischen den neuen Normalen sind im Physikalischen Institut zu Bonn bereits die Wellenlängen der Spektren einer Reihe von Elementen neu bestimmt worden. Im Astr. Journal 1909 veröffentlichte H. Stiles (2) im Physikalischen Institut der Northwestern University in Evanston, Illinois, ausgeführte Messungen am Spektrum des Quecksilbers.

Auf die liebenswürdige Anregung von Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Kayser habe ich es unternommen, die Ausmessung des Hg-Spektrums zu wiederholen.

Frühere Untersuchungen im Quecksilberspektrum.

Das Hg-Spektrum ist häufig Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Über die Forschungen bis zum Jahre 1909 berichtet Kayser in seinem Handbuche der Spektroskopie. Seitdem sind wieder eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht worden, über die ich einiges mitteilen möchte. Die Arbeiten, welche denselben Gegenstand behandeln, fasse ich zusammen.

T. Royds (3) untersucht im rasch rotierenden Spiegel die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen verschiedener Metalldämpfe, die er im Funken erzeugt, und findet, daß die Geschwindigkeit mit steigender Selbstinduktion im allgemeinen fällt. Er gibt eine Tabelle für die Geschwindigkeit in verschiedenen Dämpfen bei wechselnder Selbstinduktion.

James Pollock (24) gibt eine Übersicht über die Hauptlinien des mit einem Geißlerrohr erzeugten Hg-Spektrums, nebst einer Photographie des Spektrums.

Eversheim (16) mißt mit dem Interferometer die Linien 5790,664 und 5769,603.

Lange Wellen sind von Eder und Valenta, Paschen, Rubens und v. Baeyer, Wiedmann und Lehmann gefunden worden.

Eder und Valenta (8) messen eine Reihe von Elementen im langwelligen Bezirk, darunter auch Hg. Ihre Messungen stimmen mit Wiedmann (26) und Stiles überein. Sie benutzten eine Bogenlampe, die mit 4 Ampère und 110 Volt brannte, und fanden, daß neben den Hauptlinien 5460, 5769 und 5790 die roten Linien weniger als ein Tausendstel Helligkeit besitzen. Paschen (12) mißt mit dem Bolometer verschiedene Spektra im Ultrarot und findet für Hg die Linie 3,93(2) μ. Rubens und v. Baeyer (20) finden, daß sich aus der langwelligen Strahlung einer Quecksilberlampe Wärmestrahlen von etwa 0,3 mm Wellenlänge aussondern lassen. H. Lehmann (34) findet im ultraroten Spektrum des Hg, außer den stärkeren von Wiedmann und Paschen gefundenen Linien, eine neue bei 1,4644 μ.

Über die kurzwelligen Strahlen des Hg handeln die Arbeiten von Hughes und Tian. H. Hughes (27) untersucht die ultraviolette Strahlung eines Hg-Bogens. Er findet, daß das ultraviolette Spektrum des Hg in der Nähe von 1230 beginnt, jedoch kaum merkbare Stärke zwischen 1450 bis 1780 besitzt und stärker ist als das von H. M. A. Tian (31) untersucht den Einfluß der ultravioletten Strahlen auf die Zerlegung und Bildung von H_2O_2 und findet, daß die äußersten ultravioletten Strahlen einer Hg-Lampe unterhalb 1846 diese Zerlegung und Bildung von H_2O_2 hervorrufen.

Paschen (21 u. 22) hat sich eingehend mit dem gesetzmäßigen Bau des Hg-Spektrums beschäftigt, und seine Berechnungen sind durch die Untersuchungen von Wiedmann (26) größtenteils bestätigt worden, der durch seine Arbeit auch wesentlich zur Kenntnis des roten Teiles des Spektrums beigetragen hat. Die Resultate dieser Arbeiten erwähne ich bei der allgemeinen Besprechung der Gesetzmäßigkeiten im Hg-Spektrum (S. 96ff).

Über die Veränderlichkeit des Spektrums, bzw. einzelner Linien, die nicht von magnetischen Einflüssen bedingt sind, liegen Untersuchungen vor von Perot und Wendt.

Perot (5 u. 6) untersucht die Veränderlichkeit der grünen Linie und des ihr benachbarten Trabanten von größerer Wellen-

länge mit einem Interferometer bei Abwesenheit und Anwesenheit von fremdem Gasdruck (H). Bei Abwesenheit von fremdem Gasdruck findet er keine Veränderung in der Lage der beiden Linien bei einer Stromstärke von 2—4,5 Ampère. Bei Gegenwart von H wurde die Hauptlinie in zwei Linien gespalten, von denen die größere bei einem H-Drucke von 40 mm verschwunden war, während der Trabant ungeändert blieb. Eine Erklärung dieser Erscheinung durch den Dopplereffekt hält er für ausgeschlossen; er glaubt vielmehr, diese Erscheinung entweder durch Absorption oder als eine Folge der Druckveränderung erklären zu müssen.

Wendt (23) untersucht die Veränderung der Hg-Linien bei Änderung des eigenen Dampfdruckes und bei Anwesenheit von fremdem Gasdrucke. Er findet: „Macht man den eigenen Dampfdruck des Quecksilbers sehr groß, so werden die Linien unscharf und der Hintergrund wird heller. Bei fremdem Gasdruck in der Lampe zeigten sich Unterschiede in den Intensitäten, und zwar ergab sich: Bei Verstärkung des H-Druckes nehmen die Triplets an Intensität ab, die Dublets und einfachen Linien ganz beträchtlich zu; am stärksten sind sie zwischen 5 und 10 mm H-Druck. Wird der Druck weiter gesteigert, so nehmen auch diese Linien an Intensität wieder ab, und zwar zunächst die Dublets bei zirka 10 mm, dann die einfachen Linien bei zirka 30 mm H-Druck, zuletzt bleibt 2536.“ Weiter weist er darauf hin, daß bei einer Legierung der fremde Metalldampf denselben Effekt hervorruft, wobei das Verschwinden der Triplets noch besser zu beobachten sei. Bei der Untersuchung der Veränderung einzelner Linien findet er für die grüne Linie folgendes: „War kein fremder Druck in der Lampe, so änderte sich bei verschieden starkem Strom die Intensität der Trabanten relativ zur Hauptlinie nicht; bei fremdem Gasdruck (H) in der Lampe nahm die Helligkeit der einzelnen Trabanten relativ zur Hauptlinie in verschiedener Weise ab, und zwar um so mehr, je schwächer der Strom und je mehr fremdes Gas in der Lampe war. Die Intensitätsabnahme hängt also von dem Verhältnis der Menge des in der Lampe vorhandenen fremden Gases zum Quecksilberdampf ab. Die blaue und die gelben Linien zeigten dasselbe.“ Er glaubt, daß die Veränderung der Spektrallinien bei H-Druck am wahrscheinlichsten durch die Mischung, d. h. die Verdünnung des Hg-Dampfes bedingt sei, wodurch die komplizierten Systeme zuerst an Intensität verlieren.

Weiterhin sind einige Untersuchungen über die Intensitäts-

verteilung im Hg-Spektrum veröffentlicht worden. Ich erwähne die Arbeiten von Grebe und Fabry u. Buisson.

Grebe (17 u. 18) bestätigt für die zweite Nebenserie die für die erste Nebenserie von Pflüger gefundenen Ergebnisse, daß nämlich die einzelnen Teile der Triplets eine Energieverteilung zeigen, die der eines schwarzen Körpers qualitativ ähnlich ist, d. h. es zeigte sich die regelmäßige Kurve der Energie und die schnellere Zunahme für kürzere Wellen bei stärkerer Belastung. In einer weiteren Arbeit untersucht er an einer Quarzlampe, ob es sich um Lumineszenzstrahlung oder Temperaturstrahlung handle. Für die Linien 5461 und 4359 findet er, daß auch hier das Kirchhoffsche Gesetz gilt. Es zeigt sich sogar eine gewisse quantitative Bestätigung.

Fabry und Buisson (25) untersuchen den Verbleib der zur Speisung einer Hg-Lampe aufgewandten Energie. Sie finden, daß für verschiedene Lampen die in leuchtende Strahlen umgesetzte Energie zwischen 1 bis 5 von 100 Watt schwanke. Je größer der Energieverbrauch ist, um so größer ist prozentual auch die Energie der leuchtenden Strahlen. Sie geben verschiedene interessante Tabellen über die Energieverteilung auf die einzelnen Spektralbezirke, wobei sie die Strahlungsenergie in Watt, d. h. also in absolutem Maß messen. Die Beobachtung von Bordier, Courmont und Nogier, daß die Aussendung ultravioletter Strahlen nach längerem Gebrauche der Lampe nachlasse, finden sie nicht bestätigt.

Der komplizierte Bau der Hg-Linien hat eine Reihe von Arbeiten veranlaßt, die diesen Gegenstand eingehend untersuchen, um die Anzahl, die relative Entfernung und die Intensität der Komponenten der einzelnen Linien zu bestimmen und Gesetzmäßigkeiten in ihrer Lage aufzudecken.

Das Hauptergebnis verschiedener Forscher über die Messung der Wellenlängendifferenzen der Trabanten findet man zusammengestellt a) in Tabellen: bei Kayser (1, V) bis 1909, und bei Lunelund (19) bis 1911 für die Linien 4047 bis 5790; für die Linien bis 2898 siehe die Tabelle S. 101; b) in graphischer Darstellung: bei Nagaoka und Takamine (36) für die Linien 4047 bis 5790.

Von einzelnen Arbeiten erwähne ich folgende: Glagoleff (28) hat bei der Untersuchung der Linie 5461 mit verschiedenartig geformten Entladungsröhren gefunden, daß die bei der Hauptlinie

häufig beobachtete Verdoppelung wahrscheinlich als eine Umkehr aufzufassen sei und keiner Erklärung durch den Dopplereffekt bedürfe (vgl. Perot S. 58/59). Lennan und Macallun (29) finden bei 5461 neben der Hauptlinie je drei Komponenten von größerer und kleinerer Wellenlänge. In zwei weiteren Arbeiten aus dem Jahre 1912 beschäftigt sich Lennan (30) mit der Struktur der Serien. Meslin (32) mißt die Trabanten der Linien 4359 bis 5790 mit dem Michelsonschen Stufengitter und der Platte von Lummer und Gehrcke. Seine Resultate stimmen mit denen früherer Forscher überein. Lunelund (19) macht seine Untersuchungen mit einem Stufengitter. Seine Tabellen enthalten die Resultate von Gmelin (11), der die grüne und die gelben Linien untersucht hat, von Gehrcke und v. Baeyer, von O. v. Baeyer, L. Janicki (Untersuchungen bis 1909), B. Galitzin, Nagaoka (1, V u. 19) u. (13) (Untersuchungen bis 1909), Gale und Lemon (9), die sich mit den Linien 5461 bis 5790 beschäftigten, und die Ergebnisse von Stansfield (4), der die grüne Linie untersucht hat. Für die Linie 5461 findet Lunelund insbesondere, daß sie bei größerer Stromstärke (4 Ampère) verschwommen wird. Das gleiche findet er für die gelben Linien. Von den Linien 3663, 3655 und 3650 findet er bei einer Stromstärke von etwa 3 Ampère und einer Spannung von 33 Volt keine Spur. Wendt (23) bestimmt mit einem Rowlandschen Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius die Satelliten der Linien bis 2967. Unterhalb 2967 findet er keine Auflösung. Desgleichen konnte er die roten Linien weder am Gitter noch im Echelon aufgelöst erhalten. Nagaoka und Takamine (36) haben die Struktur der Linien 4047 bis 5790 nach der Methode der Interferenzpunkte untersucht. Sie finden in Übereinstimmung mit früheren Resultaten, daß die Linie 4916 stets einfach ist. Neuerdings hat Janicki (33) nochmals mit besonderer Sorgfalt die Struktur der Linie 4047 bis 5790 untersucht. Er benutzte dazu eine versilberte Keilplatte, deren Theorie von Gehrcke und Janicki aufgestellt ist. Er findet die bisherigen Resultate, mit Ausnahme der für die grüne Linie angegebenen, bestätigt. Für die letztere zeigte er, daß die Hauptlinie fünffach sei und außerdem noch sieben Komponenten vorhanden wären. Über das Aussehen der grünen Linie bei verschiedener Stromstärke bemerkt er, daß sie bei 4,5 Ampère das Aussehen einer unvollständig getrennten Doppellinie bot, deren Teile eine verschiedene Intensität besitzen. Erst bei 2,5 Ampère zeigte sich die angegebene feinere Struktur.

Auf Gesetzmäßigkeiten in der Lage der Satelliten weisen besonders die Arbeiten von Hull, Nagaoka und Takamine und Wendt hin.

Hull (15) findet gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Wellenlängendifferenzen $d\lambda$ für die bis dahin veröffentlichten Resultate, in dem sich die $d\lambda$, die zur selbigen Linie gehören, als Multipla eines gemeinsamen Faktors ausdrücken lassen. Er weist darauf hin, daß die verschiedene Anzahl der beobachteten Satelliten sowie die Verschiedenheit des gemeinsamen Faktors für die Resultate der verschiedenen Forscher es wahrscheinlich mache, daß die Struktur der Linien und damit die Struktur der Molekel abhängig ist von der Art der benutzten Lichtquelle. Nagaoka und Takamine (36) geben eine einfache Beziehung zwischen den Abständen der Komponenten von der Hauptlinie in jedem Falle an und eine fernere Beziehung zwischen den Quotienten jeder dieser Abstände und der Wellenlänge der Hauptlinie, welche für alle Linien gilt. Dies gilt für die Linien 4047 bis 5790. Wendt findet, daß die Satelliten ein System von Parallelserien bilden zu der Serie der Hauptlinien, zu denen sie gehören. Bei großen Schwingungsdifferenzen rücken daher die Linien derselben Schwingungsdifferenz sehr nahe zusammen, so daß die auflösende Kraft des Gitters nicht ausreicht, sie zu trennen. Er berechnet auf Grund dieser Gesetzmäßigkeiten zwei Satelliten von 2894 zu $-0{,}06$ und $+0{,}08$ A.-E. Er findet diese Gesetzmäßigkeit bestätigt bei den drei Linien des Triplets $m = 4$ der ersten Nebenserie.[1])

Bei der Besprechung der Satelliten wäre noch zu erwähnen, daß insbesondere Nagaoka und Takamine ihre Intensität mit einer Thermosäule gemessen haben.

Über das Verhalten der Hg-Linien im magnetischen Felde sind eingehende Untersuchungen angestellt worden von O. v. Baeyer und Gehrcke, Lennan und Macallun, Gmelin, Nagaoka, Lunelund, Wendt und Risco.

v. Baeyer und Gehrcke (7) untersuchen den Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern an den Linien 4916, 5769 und 5790. Bei der Vergleichung ihrer Resultate mit denen anderer Beobachter, zeigen sich Abweichungen, die außerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Aus dem vorliegenden Material können sie aber entnehmen, daß für e/m Werte gelten, die nahezu der spezifischen Ladung der

[1]) Siehe S. 96 ff.

Kathodenstrahlen gleich sind. Insbesondere stellen sie fest, daß die beiden gelben Linien eine zweifellos reelle Differenz von einigen Prozent der Werte e/m besitzen gegen die Werte e/m für andere Linien.

Lennan und Macallun (29) untersuchen die Linien 5461 im magnetischen Felde. Bei Benutzung einer Heraeus-Quarzlampe erhalten sie die Hauptlinie in acht nahezu äquidistante und gleich starke Linien (bands) zerlegt. Die Erscheinung tritt jedoch nicht auf bei Benutzung einer Cooper-Hewitt-Lampe. Der Satellit —232 wird in einem Felde von 2000 Gauß in vier Linien gespalten. Von diesen schwingt das innere Dublet parallel dem magnetischen Felde und das äußere senkrecht dazu.

Gmelin (10) erhält für den Trabanten —0,999 von 5790 im starken Magnetfelde eine Aufspaltung in einen neuen anormalen Typus des Zeemanphänomens mit außergewöhnlichen Polarisationsverhältnissen.

Nagaoka (14) beobachtete bei der Untersuchung des longitudinalen und transversalen Zeemaneffektes an den Linien 5461 und 5769 folgendes: Bei einer Feldstärke von mehr als 6000 Gauß wird die Hauptlinie von 5461 in ein Nonett gespalten. Das innere Triplet tritt nur bei transversaler Beobachtung auf, während die beiden äußeren Gruppen sowohl bei transversaler als auch bei longitudinaler Beobachtung auftreten. Er findet erstens, daß die Änderung der Schwingungszahl zu der magnetischen Feldstärke in linearer Beziehung steht für Felder von 6000 bis 17000 Gauß; zweitens, daß die Trennung der Linien beim longitudinalen Effekt etwas größer als beim transversalen Effekt ist, was er durch die Anwesenheit von Trabanten erklärt. Für e/m findet er im Mittel $1{,}798 \times 10^{-7}$. Für die Hauptlinie 5769 erhält er in schwachem Magnetfelde ein Triplet, dessen Komponenten im stärkeren Felde an Intensität zunehmen. Die Änderung der Schwingungszahl beim longitudinalen und transversalen Effekt findet er gleich. Für e/m ergab sich $2{,}064 \times 10^{-7}$. Dieses anormale Verhalten konnte er experimentell erklären, indem er zeigte, daß bei starker Feldintensität das Triplet in ein Nonett überging von ähnlichem Bau wie 5461, für welches e/m im Mittel gleich $1{,}80 \times 10^{-7}$ war. Aus seinen Beobachtungen entnimmt er, daß die zahlreichen Trabanten der Hg-Linien auf die magnetische Zerlegung der Hauptlinien in starken Feldern nur geringen Einfluß haben. Infolgedessen fällt der Wert für die Quotienten e/m eng mit dem zusammen, den man aus Mes-

sungen an solchen Linien erhält, die einfache magnetische Zerlegung besitzen.

Lunelund (19) untersucht den Zeemaneffekt an den gelben, grünen und blauen Linien. Bei ihren Trabanten findet er komplizierte Zerlegungen, und bei einem Trabanten von 5790 eine Verschiebung, die dem Quadrat der Feldstärke proportional ist. Für e/m findet auch er bei den verschiedenen Linien wechselnde Werte.

Wendt (23) stellt Untersuchungen an in Feldern bis zu 30000 C.G.S. mit einem Rowlandschen Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius. Wie seine Untersuchungen über die Struktur der Linien sich hauptsächlich auf das violette und ultraviolette Gebiet erstrecken, so auch seine magnetischen Forschungen. Er verfolgt besonders das Verhalten der Triplets in diesem Bezirk. Er findet, daß die Satelliten in schwachen Feldern rasch an Intensität abnehmen und um so eher verschwinden, je näher sie an der Hauptlinie liegen und je geringer ihre Intensität ist. Er vermutet, daß die Schwingungszahlen der Satelliten unter dem Einfluß des magnetischen Feldes sich der Schwingungszahl der Hauptlinie annähern.

Risco (35) untersucht die Zeemanschen Triplets 5790, 5769 und 5461. Für das Triplet 5790 findet er in Feldern von 9770 bis 29360 Gauß, daß die Verschiebung der mittleren Komponente proportional ist dem Quadrat der Intensität, wie schon Zeeman und Gmelin beobachtet hatten. Die Gleichung, die er für die Verschiebung aus den experimentellen Ergebnissen ableitet, hat die von Voigt theoretisch vorausgesagte Form. Bei dem Triplet 5769 findet er keine Verschiebung. Bei dem mittleren Triplet des Nonetts 5461 beobachtet er eine gewisse Tendenz zur Verschiebung nach Rot.

Eigene Untersuchungen.

Versuchsanordnung.[1]

Zu meinen photographischen Aufnahmen benutzte ich ein großes Rowlandsches Konkavgitter von 6,4 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch des Physikalischen Instituts der Universität Bonn. Die Kruppsche Gitteraufstellung entspricht im Prinzip der von Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 1, angegebenen. Die Justierung geschah zunächst mit dem Auge,

[1]) Eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung und Ausmessungsmethode siehe bei Dhein (38).

worauf die genaue Einstellung aus mehreren Photographien bestimmt wurde.

Als Lichtquelle benutzte ich eine Quecksilber-Quarzlampe von etwa 20 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Bei einer Spannung von 90 Volt und einer Stromstärke von 4 Ampère brannte die Lampe ohne besondere Aufwartung. Leider konnte ich bei einer geringeren Stromstärke ein dauerndes Brennen der Lampe nicht erzielen, was sich für ein scharfes Bild der oberhalb 5461 gelegenen Linien als sehr nachteilig erwies.

Für die Funkenaufnahmen benutzte ich Quecksilber, mit dem ich einen möglichst tief und weit ausgebohrten Kohlenstab von 14 mm Durchmesser anfüllte, der alsdann als positive Elektrode in einen bequemen Handregulator eingespannt wurde. Als negative Elektrode diente ein anderer Kohlenstab. Für diese Aufnahmen entnahm ich den Strom einer Wechselstrommaschine, welcher durch einen starken Resonanzinduktor von 150 Volt auf etwa 30000 Volt transformiert wurde. Der Sekundärspule parallel war eine Batterie von sechs Leidener Flaschen geschaltet. Der Primärstrom hatte durchschnittlich eine Stärke von 7 bis 8 Ampère. Die Entfernung der Elektroden wurde so reguliert, daß in dem sekundären Schwingungskreis eine möglichst gute Resonanz erzielt wurde.

Zur Photographie des Spektrums wurden Dr. Schleussners Gelatine-Emulsionsplatten und orthochromatische Platten verwandt. Da diese Platten nur einen Bezirk von 50 A.-E. in zweiter Ordnung umfaßten, so mußte das Spektrum an aufeinanderfolgenden Stellen photographiert werden, die so gewählt wurden, daß die aneinanderanschließenden Platten sich zur Hälfte überdeckten. Für den roten Bezirk wurden die Platten eigens präpariert nach dem von Herrn Dr. Burns angegebenen Rezept.[1]) Wenn ich trotz der großen Empfindlichkeit der so präparierten Platten die zahlreichen von Wiedmann gefundenen roten Linien nicht erhalten habe, so ist der Grund hierfür in der von Eder und Valenta gemachten Beobachtung zu suchen (s. S. 58). An jeder Stelle des Spektrums wurden sowohl vom Bogen wie vom Funken mehrere Aufnahmen gemacht, und zwar zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedener Justierung. Die Belichtungsdauer war bei den einzelnen Aufnahmen verschieden und schwankte beim Bogen zwischen einer Viertelstunde bis zwei Stunden, und beim Funken zwischen einer halben Stunde bis drei

[1]) Siehe bei Dhein (38).

Stunden. In dieser Art habe ich das Spektrum zweimal durchphotographiert, wobei ich beim zweitenmal in der Nähe des Gitters ein empfindliches Thermometer aufstellte, das eine Skala mit Zehntelgradeinteilung besaß. Auf diese Weise konnte ich feststellen, ob während der Aufnahme eine größere Temperaturschwankung eingetreten war. Als Vergleichsspektrum wurde das Eisenspektrum und im ultravioletten Teile teilweise das Siliciumspektrum benutzt. Dasselbe wurde entweder vorher oder nachher, oder vorher und nachher oder auch so auf die Platte geworfen, daß die Belichtungszeit des Quecksilbers zur Hälfte vorher und zur Hälfte nachher lag. Hierdurch erreichte ich, daß eine Verschiebung der Hg-Linien gegen das Vergleichsspektrum möglichst eliminiert wurde.

Von λ 2562 bis 5460 wurde das Spektrum in zweiter Ordnung photographiert, der Rest in erster Ordnung. Von λ 2655 bis 2482 wurde außerdem noch in dritter Ordnung photographiert.

Messungen und Resultate.

Die Ausmessung der Platten geschah mittels einer nach Angabe von Prof. Kayser von Wolz in Bonn konstruierten Teilmaschine, die in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, ausführlich beschrieben ist. Als Normalen dienten die des internationalen Systems. Unterhalb 2373 wurde extrapoliert, während die übrigen Linien durch Interpolation gemessen wurden.

Nicht alle Platten konnten zur endgültigen Bestimmung der Wellenlängen der Linien benutzt werden; denn es stellte sich heraus, daß die für dieselben Linien auf verschiedenen Platten gemessenen Werte bis zu 0,05 A.-E. voneinander abwichen. Auf den verschiedenen Platten war das Quecksilberspektrum verschieden stark gegen das Vergleichsspektrum verschoben. Der Grund dieser Erscheinung ist von Holtz (39) in seiner Dissertationsschrift genauer untersucht und in Temperaturschwankungen während der Aufnahme gefunden worden. Meinen Wellenlängenbestimmungen legte ich eine Kette aufeinanderfolgender Platten zugrunde, die von diesem Fehler frei waren. Innerhalb dieser Kette waren also insbesondere die sich zum Teil überdeckenden Platten (s. S. 65) nicht gegeneinander verschoben. Nur die Platten aus der ersten Ordnung des Ultravioletten waren gegen die aus der zweiten Ordnung verschoben, welche sich mit den ersteren von λ 2562 bis 2856 überdeckten. Die Wellenlängen der Linien, welche ich in der ersten

Ordnung erhielt, wichen gegen die für dieselben Linien aus der zweiten Ordnung bestimmten Werte innerhalb ± 0,025 A.-E. ab. Ich habe die Werte, welche ich aus der zweiten Ordnung erhielt, für die richtigen gehalten, weil die Platten der zweiten Ordnung durchweg bedeutend kürzer belichtet waren, und weil sie, wie oben dargelegt, eine aneinanderschließende Reihe innerhalb weniger Tausendstel A.-E. übereinstimmender Platten bildeten. Infolgedessen habe ich für die Linien unterhalb 2562 eine Korrektur berechnet aus acht Linien, die zwischen λ 2856 bis 2562 in erster und zweiter Ordnung genau gemessen wurden. Nachträglich habe ich die Linien von 2655 bis 2482 noch in dritter Ordnung photographiert. Die Resultate, die ich auf diesen Platten erhielt, zeigten eine gute Übereinstimmung mit den in der erwähnten Weise korrigierten Werten.

Die in den Tabellen angegebenen Resultate sind die Mittel aus den auf verschiedenen Platten gefundenen Werten, wobei die auf Tausendstel angegebenen Linien auf jeder Platte mindestens viermal gemessen wurden, die meisten jedoch häufiger. Eine Reihe von Linien wurde aus ihren Geistern bestimmt, indem aus den für diese gefundenen Werten das arithmetische Mittel genommen wurde. Sie sind in der Tabelle mit G bezeichnet. Andere Linien waren so schwach, daß sie unter der Lupe anpunktiert werden mußten. Sie sind nur auf Hundertstel angegeben und in der Tabelle mit einem Stern bezeichnet. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Linien des Funkens.

Die Fehlergrenze für die von mir auf Tausendstel angegebenen Linien ist dort, wo ich in zweiter und dritter Ordnung gemessen habe, also von λ 5460 bis 2482 (s. S. 66) ± 0,007 A.-E., und für die aus erster Ordnung bestimmten Werte ± 0,014 A.-E. Insbesondere wäre für die in erster Ordnung gemessenen ultravioletten Linien, bei denen die oben erwähnte Korrektur angebracht wurde, zu bemerken, daß sie trotzdem wohl innerhalb dieser Fehlergrenze liegen. Für die auf Hundertstel angegebenen Linien ist der wahrscheinliche Fehler höchstens ± 0,05 A.-E.

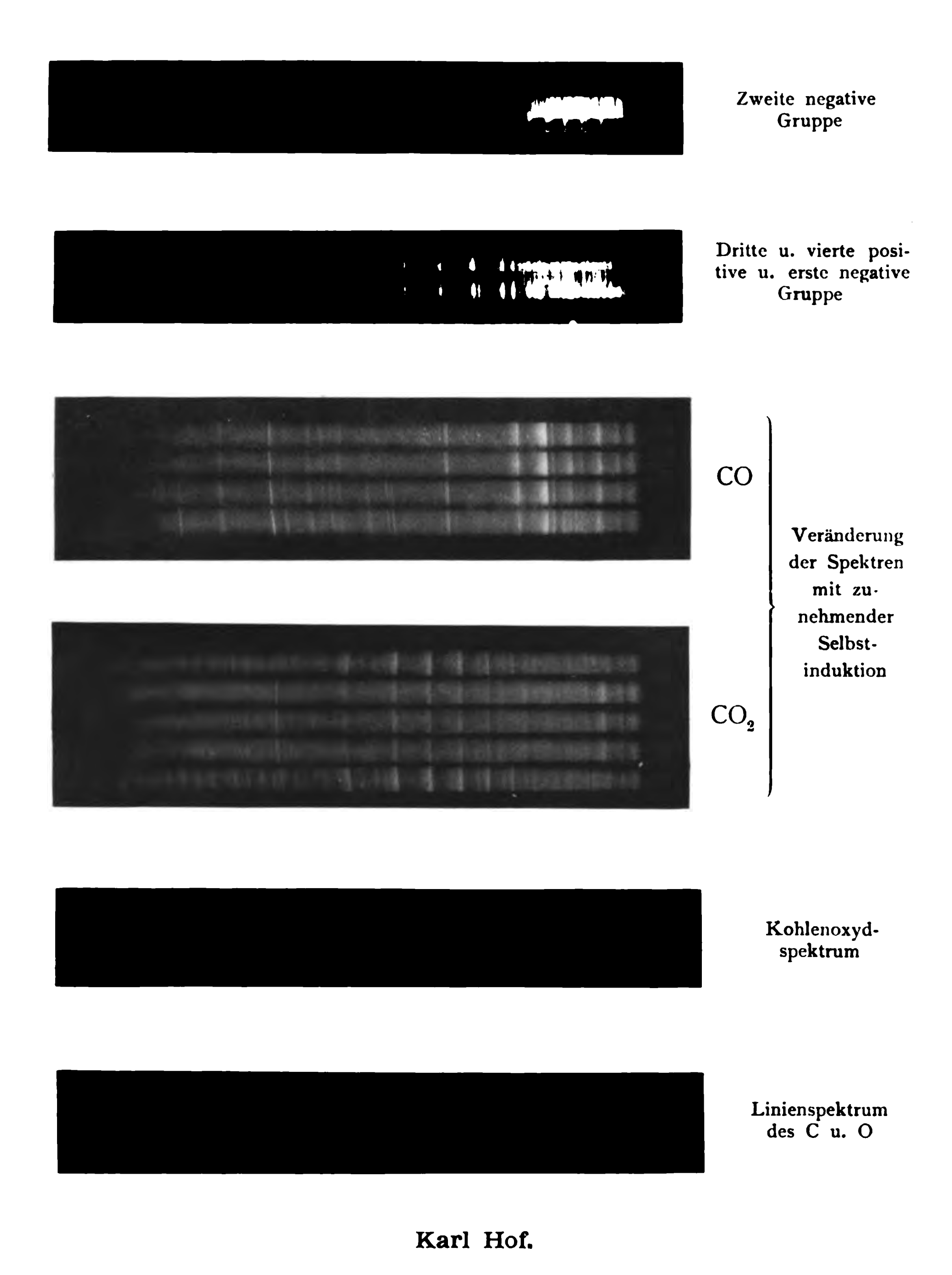
Was die Abweichung angeht, welche meine Werte gegen die von Stiles aufweisen, so bemerke ich dazu folgendes: Stiles gibt sämtliche Werte auf Tausendstel an, ohne bei dieser Angabe die Fehlergrenze zu berücksichtigen, die er hinter jedem Wert gesondert angibt. Ich habe daher in der Tabelle 1a (S. 90—92) mit drei Dezimalen nur die Werte von Stiles angeführt, deren Fehlergrenze er zu ± 0,01 A.-E. angibt, und die, deren wahrscheinlichen Fehler

er zu ±0,02 A.-E. anführt, falls er ihre Intensität größer als eins findet. Immerhin bleiben auch dann noch erhebliche Abweichungen besonders für die im ultravioletten Bezirk gelegenen Linien. Auf Grund meiner Untersuchungen glaube ich jedoch meinen Resultaten eine größere Wahrscheinlichkeit zusprechen zu müssen. Für die Abweichungen, die die Werte von Stiles außerhalb der Beobachtungsfehler zeigen, möchte ich die Methode verantwortlich machen, nach welcher Stiles gearbeitet hat. Er hat nämlich seine Aufnahmen an einem Dreimetergitter gemacht. Wenn nun die Fehlergrenze für die aus der ersten Ordnung eines 6,4 m-Gitters bestimmten Werte zu 0,014 A.-E. anzunehmen ist, d. h. doppelt so groß, wie für die aus der zweiten Ordnung erhaltenen Resultate, so folgere ich daraus, daß die aus der ersten Ordnung eines Dreimetergitters erzielten Werte mindestens einen wahrscheinlichen Fehler von ±0,028 A.-E. in sich bergen. Infolgedessen neige ich zu der Ansicht, daß die erheblichen Differenzen der Stilesschen Werte für die im ultravioletten Gebiete liegenden Linien zum größten Teil auf Beobachtungsfehler von Stiles zurückzuführen sind. Auffallend ist nämlich, daß die starke und auch bei geringerer Dispersion leicht zu messende Umkehrlinie 2536 mit Stiles übereinstimmt. Dieselben Überlegungen gelten auch für die Abweichungen der in zweiter Ordnung bestimmten Linien. Erwähnen möchte ich hierzu noch, daß ich in der Gegend 2576 bis 3341 acht sich ganz oder teilweise überdeckende Aufnahmen besitze, die alle zu der Kette guter Platten gehören und von denen einige nach dem Urteil von Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Kayser tadellose Justierung aufweisen. Ein Teil von ihnen wurde im Hinblick auf die genannte Abweichung mit besonderer Sorgfalt hergestellt (s. auch S. 66/67). Für die Richtigkeit der von mir angegebenen Werte spricht auch noch die Gesetzmäßigkeit (s. Tab. 2a und 2b).

Die im Bogen und Funken gleichzeitig auftretenden Linien stimmen im allgemeinen überein. Die erheblichen Abweichungen einzelner, besonders des Haupttriplets, ist durch den komplizierten Bau dieser Linien zu erklären, der im Funken nicht zum Ausdruck kommt, sondern eine unsymmetrische Verteilung der Intensität bewirkt.

(Fortsetzung folgt in Heft 3.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.



Karl Hof.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1914. Heft 3.

Untersuchung über die Spektren von Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Von Karl Hof.

Mit 9 Figuren im Text und 1 Tafel.

(Fortsetzung aus Heft 2.)

Einfluß des Druckes.

Eine Variation des Druckes zeigt bei Entladungen in CO und CO_2 zweierlei: Änderung der Dissoziation und der Entladungsart. Allgemein werden für CO und CO_2 folgende Dissoziationsgleichungen angenommen:

(1) $$2\,CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$$

(2) $$2\,CO \leftrightarrows C + CO_2$$

Nach (1) ist die Dissoziation vom Druck abhängig; doch kommt wohl diese Wirkung des Druckes nicht in Betracht gegen die durch ihn bedingte Änderung der Stromcharakteristik. Bei höherem Druck nimmt nämlich der Querschnitt des positiven Glimmlichtes rasch ab; dadurch wird aber die Stromdichte und somit die Temperatur des Gases bedeutend erhöht. Da über die Temperaturverhältnisse, sowie über den Querschnitt der Lichtsäule in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck wenig experimentelle Daten bekannt sind, so wäre es müssig, hierüber Spekulationen anzustellen.

Ich beschreibe kurz die Erscheinungen in Röhre III, wenn CO, resp. CO_2 hindurchströmt und sie mit dem Induktorium betrieben wird. — Bei niederem Druck ist die ganze Röhre erfüllt vom hellblauen, positiven Glimmlicht. Beide Elektroden haben gleiches Aussehen, da sowohl Öffnungs- wie Schließungsstrom hindurchgehen. Steigert man nun den Druck, so wird die eine Elektrode nur noch Anode, die andere Kathode. Die Kohlenoxydkathode ist umgeben vom hellblauen negativen Glimmlicht, das Kathodenlicht des CO_2 hingegen ist dunkelblau bis violett. An beiden Elektroden zeigen sich weiße leuchtende Punkte, die beständig ihre Stellung wechseln. Sie sind besonders leicht zu beobachten, wenn die Elektroden stark genähert sind, also in Röhre II. Es sind zwei Arten vorhanden: Größere Punkte an der Anode von ca. $^1/_5$ mm Durchmesser, kleinere an der Kathode. Bei höherem Druck verschwinden mit dem nega-

tiven Glimmlicht auch die kleinen Punkte, die größeren bleiben, konzentrieren sich aber um das Ende der Elektrode.

Mit steigendem Gasdruck ändert sich aber auch die Farbe des positiven Glimmlichtes in der Kapillare. Sie leuchtet bei niederem Druck weiß, wird mit steigendem Druck grünlich und bei ca. 250 mm rot bis rot-violett. Während so das Kapillarlicht die Farbe wechselt, zeigt das Lichtbündel von der Kapillare bis zur Elektrode immer gleiche, hellgrüne Farbe. — Die Beobachtung ergibt, daß unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Leuchtintensität bei strömendem CO viel größer ist als bei strömendem CO_2. Läßt man aber die Gase nicht strömen, so ist schon nach wenigen Sekunden, während denen die Entladung hindurchgeht, kein Unterschied mehr wahrzunehmen.

Die Beobachtung der Spektren läßt folgende Änderungen erkennen:

Strömt CO durch die Entladeröhre, so zeigt der vor der Kapillare aufgestellte Glasspektrograph bei einem Druck bis 10 mm das reine Kohlenoxydspektrum; steigert man den Druck, so erscheint das Swanspektrum und bei ca. 30 mm sind beide gleich intensiv. Bei noch höherem Gasdruck wird die Intensität des Kohlenoxydspektrums geringer, diejenige des Swanspektrums nimmt zu und bei ca. 140 mm ist nur noch das letztere zu sehen.

Eine ähnliche Intensitätsänderung zeigt das Kapillarlicht des strömenden CO_2. Doch erhält man hier das reine Kohlenoxydspektrum noch bei 30 mm und erst bei höherem Druck erscheint das Swanspektrum.

Außer den beschriebenen Spektren emittiert das Kapillarlicht die dritte und vierte positive Gruppe. Beide verhalten sich ähnlich und erscheinen auch bei hohem Druck fast unverändert. Bei der vierten positiven Gruppe ist bemerkenswert, daß der Intensitätsabfall innerhalb einer Bande stärker ist bei niederem als bei höherem Druck.

Ganz ähnlich wie beim Kapillarlicht liegen die Verhältnisse bei den Spektren des positiven und negativen Elektrodenlichtes. Die Stromdichte ist aber hier bedeutend kleiner und deshalb die Intensität im Spektrum gegen Rot hin verschoben, indem die ultravioletten Gruppen relativ sehr schwach erscheinen. Mit steigendem Druck ändert sich die Größe der Glimmschicht in bekannter Weise und es nimmt deshalb die gesamte Lichtintensität ab. Das Kohlenoxydspektrum erscheint bis zu Atmosphärendruck; beim strömenden CO_2 hängt aber seine Intensität von derjenigen der zweiten negativen Gruppe ab und von 30 mm an ist es nur noch im negativen Glimmlicht wahrzunehmen. Allgemein ist seine Intensität größer bei

Kathoden- als bei Anodenaufnahmen; doch hat dies wohl den Grund nur in der größeren Ausdehnung des Kathodenlichtes.

Bei strömendem CO_2 ergibt das Kathodenlicht hauptsächlich die zweite negative Gruppe, die bei jedem Druck (0—760 mm) intensiv und scharf ist. Natürlich nimmt die relative Intensität mit steigendem Druck ab, da auch das negative Glimmlicht an Ausdehnung abnimmt. Über die Abhängigkeit der übrigen Gruppen (erste negative, dritte und vierte positive) vom Druck läßt sich aus den Elektrodenaufnahmen nichts aussagen, da ihre Intensität zu gering ist und die erste negative uud vierte positive Gruppe häufig gar nicht erscheinen. Doch sind sie bei jedem Druck bis 760 mm nachgewiesen, die erste negative Gruppe aber nur an der Kathode.

Einfluß von Kapazität und Selbstinduktion. Funkenstrecken.

Seit den wichtigen Untersuchungen von Hemsalech,[24]) Schuster,[25]) Berndt,[26]) Schenk,[27]) Néculcéae,[28]) King[29]) kennt man den Einfluß der Kapazität und Selbstinduktion auf die Spektren des elektrischen Funkens, d. h. auf die Funkenlinienspektren. Unter Umständen verschwinden einige Linien, andere werden stärker. Die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung sucht Hemsalech in einer Änderung der Temperatur des leuchtenden Körpers, Kayser dagegen glaubt an eine spezifische Wirkung der elektrischen Schwingungen.

Die Bandenspektren sind im allgemeinen viel weniger variabeals die Linienspektren und es sind auch wenig diesbezügliche Erscheinungen bekannt.

Schaltet man Kapazität in den Schließungskreis der Entladeröhre, so bewirkt dieselbe, daß größere Energiemengen auf die Gasmoleküle einwirken und es ist deshalb eine weitgehende Dissoziation zu erwarten. Dem entspricht auch, daß allgemein die Bandenspektren unter dem Einfluß von Kapazität von den Linienspektren verdrängt werden.

In den Kohlenoxyd- und Kohlendioxydröhren sieht man folgendes:

Wird bei niederem Gasdruck Kapazität in den Schließungskreis eingeschaltet, so verschwindet die Glimmlichthülle um die Elektroden Von den Enden desselben erstreckt sich eine hellgrüne Lichtgarbe in die Kapillare. Die Farbe des Kapillarlichtes ist zuerst weiß, bei größerer Kapazität hellgrün, rötlich-violett und zuletzt rot, während das Licht vor der Kapillare die hellgrüne Farbe behält. Eine Analyse des Kapillarlichtes zeigt das allmähliche Verschwinden des Kohlenoxydspektrums, während das Swanspektrum in gleichem Maße

an Intensität gewinnt und schließlich erscheint das Linienspektrum der Kohle und des Sauerstoffs. Die Erscheinung wiederholt sich bei jedem Gasdruck; aber es ist leicht verständlich, daß weniger Kapazität erforderlich ist, um das Linienspektrum zu erhalten, wenn man die Versuche bei höherem Gasdruck ausführt.

Die dritte und vierte positive Gruppe erscheinen im Kapillarlicht mit großer Intensität. Je mehr Kapazität im Schließungskreis sich findet, um so geringer wird der Intensitätsabfall innerhalb der einzelnen Banden und zugleich nehmen sie an Ausdehnung zu. Im Momente, da im sichtbaren Teil das Kohlenoxyd- und Swanspektrum dem Linienspektrum gewichen sind, sieht man im ultravioletten Gebiet fast nur noch einen kontinuierlichen Hintergrund.

Im Elektrodenlicht liegen die Verhältnisse anders. Mit einer Platte Kapazität verschwindet schon bei niederem Druck das Kohlenoxydspektrum und die erste negative Gruppe, während die Köpfe der dritten positiven Gruppe erhalten bleiben, wenn an die Stelle der ersteren das Linienspektrum getreten ist.

Die folgende Figur 6 gibt die Intensitätskurven des Kohlenoxyd- und Swanspektrums, sowie des Linienspektrums der Kohle und des Sauerstoffs für verschiedene Kapazitäten, und zwar

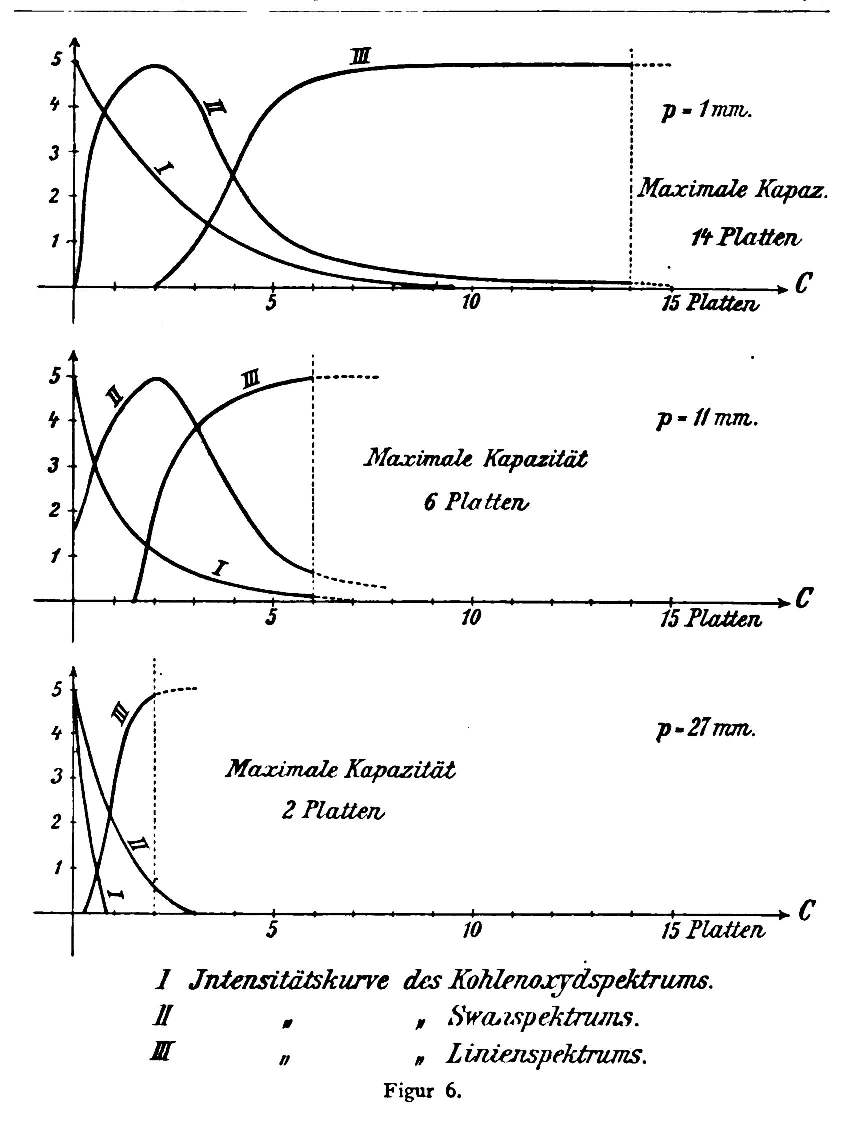
1) bei einem Druck von 1 mm
2) „ „ „ „ 11 „
3) „ „ „ „ 27 „

Als maximale Kapazität wird diejenige bezeichnet, bei deren Vergrößerung keine Entladungen mehr in der Geißlerröhre stattfinden.

Die gezeichneten Kurven wurden aus okularen Beobachtungen mit Glasspektrograph und Röhre III gewonnen. Im Induktor, dessen Entladungen durch strömendes CO_2 gingen, betrug die primäre Stromstärke 2 Ampère. Es lassen sich die einzelnen Kurven durch Vergleich mit photographischen Aufnahmen verifizieren. Natürlich machen dieselben keinen Anspruch auf große Genauigkeit, sie sollen nur den ungefähren Verlauf der Intensitäten skizzieren.

Durch Variation der Stromstärke werden die Intensitätskurven nach rechts oder links verschoben.

Im Anschluß an die Kapazität mag nun auch gleich die *Wirkung eingeschalteter Funkenstrecken* besprochen werden. Sie können auf verschiedene Art die Entladung beeinflussen. Einerseits wirken sie wie ein Ventil, das nur Entladungen von bestimmter Spannung hindurchläßt, andererseits aber sind sie Erreger elektrischer Schwingungen oder dämpfen schon bestehende.[30]) Die Wirkung der hintereinander in den Schließungskreis eingeschalteten Funkenstrecken



Figur 6.

hing davon ab, ob Kapazität eingeschaltet war oder nicht. War dies nicht der Fall, so schwächte der Funken die Lichtintensität in der ganzen Röhre, die Spektren aber zeigten keine Änderung. Zugleich wurde die Elektrodenspannung erhöht und die grün fluoreszierenden Kathodenstrahlen erschienen schon bei relativ hohem Gasdruck, in einem Falle sogar bei 30 mm.

Wesentlich verschieden war die Wirkung der Funkenstrecke bei eingeschalteter Kapazität. Sie beeinflußt dann die Spektren wie Kapazität selbst. Zur Illustration seien einige Zahlen notiert. Es

zeigen die einzelnen Spektren (Kapillarlicht) bei 10 mm Druck folgende Intensitäten:

	Kapazität	CO-Sp.	Swansp.	Liniensp.
1.	1 Platte	3	4	1
2.	2 Platten	2	4	1
3.	3 „	1	3	3
4.	4 „	0	2	4
5.	5 „	0	1	5
6.	6 „	0	0	5
7.	7 „	0	0	5
8.	1 Platte + Funkenstrecke			
a)	1 „ + 1 mm Funkenstrecke	2	4	1
b)	1 „ + $1^1/_2$ „ „	1	3	3
c)	1 „ + 2 „ „	0	1	4
d)	1 „ + 10 „ „	0	0	5

Es entsprechen also einander in der Wirkung:

2 Platten und 1 Platte + 1 mm Funkenstrecke
3 „ „ 1 „ + $1^1/_2$ „ „
4 „ „ 1 „ + 2 „ „
6 „ „ 1 „ + 10 „ „

Bei anderem Gasdruck ist das Verhältnis ein anderes; z. B. bei 27 mm entsprechen einander:

4 Platten und 1 Platte + 6 mm Funkenstrecke.

Der Funke schwächt dabei die Lichtintensität nur wenig.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl eingeschaltete Kapazität, sowie Funkenstrecken keine typischen Veränderungen im Spektrum verursachen. Die Änderung ist analog derjenigen, wie wir sie durch Entladungen bei höherem Druck oder größere Stromdichte erreichen.

Betrachten wir nun die Geißlerröhre, durch welche so starke kondensierte Entladungen des Induktoriums hindurchgehen, daß die Kapillare rötlich beleuchtet und wir im Spektrum also nur noch das Linienspektrum sehen. Bei allmählichem Einschalten von Selbstinduktion wird die Kapillare hellgrün, dann intensiv grün und schließlich weiß. Im Spektroskop bemerkt man das Verschwinden des Linienspektrums und bei genügender Selbstinduktion erscheint wieder das Kohlenoxydspektrum. Die Selbstinduktion wirkt also, wie bekannt, der Kapazität entgegen. Sie bewirkt aber zugleich eine charakteristische Änderung. Sowohl das Swanspektrum, sowie die nun erscheinenden Cyanbanden nehmen an Ausdehnung und Inten-

sität bedeutend zu und ihre besonders große Intensität im Grün verursacht die grüne Farbe des Kapillarlichtes. Über die Wirkung auf die einzelnen Spektren vgl. Beschreibung der einzelnen Spektren.

Strömungsmethode.

Die Strömungsmethode hatte vorerst den Zweck, möglichst reine Gasspektren zu erhalten. Viele Gase ändern aber unter dem Einfluß der elektrischen Entladung ihre chemische Zusammensetzung oder es entstehen neue Verbindungen. Dies will man durch das Strömen der Gase verhindern und nimmt dabei an, daß die Gasmoleküle um so weniger verändert werden, je weniger Entladungen sie ausgesetzt sind, je schneller also das Gas fließt.

Bei CO und CO_2 sieht man, wenn elektrische Entladungen längere Zeit darauf eingewirkt haben, nur geringe spektrale Unterschiede. Strömendes CO_2 zeigt jedoch nur geringe Lichtintensität, das Licht der Kapillare ist nicht weiß wie bei CO, sondern hellgrün. An der Kathode sieht man das violette, negative Glimmlicht des strömenden CO_2, während dasjenige von CO hellblau ist.

Bei den Versuchen war die Entladeröhre mit einer Gaedepumpe und diese mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Die Strömungsgeschwindigkeit konnte mit den Glashähnen zwischen Entladeröhre und Pumpe, bzw. zwischen Trockengefäß und Entladeröhre leicht reguliert werden, und zwar bei jedem Gasdruck. Um Verunreinigungen, welche die Phosphorpentoxydröhre bei niederem Druck immer abgibt, zu vermeiden, stand dieselbe immer unter hohem Druck. Die Durchströmungsgeschwindigkeit der Gase ergab sich aus der Anzahl Blasen pro Sekunde, die in die Waschflasche flossen. Ihre durchschnittliche Größe betrug 0,19 ccm. Je nach dem Gasdruck und der Durchströmungsgeschwindigkeit variierte nun die Farbe des negativen Glimmlichtes zwischen Hellblau und Violett.

Über spektrale Unterschiede siehe die zweite negative Gruppe.

Beschreibung der einzelnen Spektren.

Über Einzelheiten vgl. die Literaturangabe.

Die Angaben beziehen sich, wenn nicht anders notiert, auf strömende Gase.

1. Das Kohlenoxydspektrum.

Die in Linien aufgelösten Banden der zweiten positiven Gruppe bestehen aus zwei Serien. Bande 3893 wurde bisher nur von Deslandres beobachtet. Es wurden auf den Platten und Films folgende Banden identifiziert.

	In CO	Intensität	In CO_2	Intensität
Kapillaraufnahme $p = 30$ mm	5607	1	5607	3
	5197	1	5197	2
	4697	3	4697	3
	4509	3	4509	3
	4394	2	4394	2
	4131	2	4131	1
Kathodenlicht $p = 30$ mm	5607	3	5607	2
	5197	2	5197	1
	4697	3	4697	2
	4509	3	4509	2
	4394	1	4394	?
	4131	3	4131	?

Die Intensitätsverteilung im Kohlenoxydspektrum ist verschieden im Kapillar- und Kathodenlicht, verschieden bei CO und CO_2. — Strömendes CO_2 ergibt im Kapillarlicht relativ intensivere Banden im Grün. Besonders aber zeigt das Spektrum des negativen Glimmlichtes bei CO und CO_2 verschiedene Intensität. Fließt CO_2 genügend schnell (etwa 3 Blasen in 1 Sekunde), so verschwindet im negativen Glimmlicht das Kohlenoxydspektrum vollständig. Variation des Druckes, der Kapazität und Selbstinduktion verursachen keine bemerkbare Intensitätsverschiebung im Spektrum. Auch der Intensitätsabfall innerhalb der einzelnen Banden bleibt gleich.

2. Das Linienspektrum.

Bei höherem Druck oder durch Einschalten von Kapazität erhält man das Linienspektrum der Kohle und des Sauerstoffes (elementares Linienspektrum). Gemessene Linien sind:

	in CO	Intensität	in CO_2	Intensität	in CO_2	Intensität
$p = 1—2$ mm			3919,7 (*C*)	3	4152	3
$C = 11$ Platt.	4267 (*C*)	5	3973	3	4185	2
Kapillarlicht			4069	3	4190	2
(gleiche Versuchsbedingungen bei			4070	3	4267 (*C*)	5
CO u. CO_2)			4076	4	4317	2
			4085	1	4320	2
			4098	1	4350	2
			4105	1	4415	3
			4118	4	4417	2
			4121	1	4591	2
			4133	2	4596	2

In CO_2 erscheinen also sehr viele O-Linien. Der gleiche auffallende Unterschied zeigt sich bei Kathodenlichtaufnahmen mit dem Quarzspektrographen. Unter gleichen Versuchsbedingungen treten im negativen Glimmlicht des CO_2 eine größere Anzahl Linien auf als in demjenigen des CO. Zum Vergleiche diene die folgende Tabelle:

	in CO_2	Intensität	in CO	Intensität
	2296 (*C*)	4	2296	
	2318	2		
	2478,3	2		
	2522,3	3		
p = 1—2 mm	2632 (*C*)	2		
C = 11 Platten	2836,9/37,2 (*C*)	5	2836/37	5
Kathodenlicht	3139	3		
	3135	2		
	3713	2		
	3946	2		
	4267 (*C*)	3	4267	2

Kapazität und Selbstinduktion wirken nicht in gleicher Weise auf das Linienspektrum von CO und CO_2. Unter gleichen Versuchsbedingungen erscheint es intensiver im Kathodenlicht des CO_2. Die Ursache kann in der geringen Verunreinigung des Kohlenoxyds liegen, die meist das Cyanspektrum erzeugt. Es ließe sich denken, daß die Träger des Cyanspektrums bei der Temperatur des Linienspektrums die Emission übernehmen und so das letztere zurückdrängen. — Reines CO und CO_2 besitzen verschiedene Dissoziation und auch darin läßt sich die Ursache des ungleichen Verhaltens vermuten. Die Komponenten sind zwar die gleichen, aber das Mengenverhältnis ist verschieden.

(1) $$2CO_2 \rightleftarrows O_2 + 2CO \quad;\quad 2CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

(2) $$2CO \rightleftarrows C + CO_2 \quad;\quad CO_2 \rightleftarrows CO + O$$

Diese Erklärung setzt voraus, daß wirklich die chemisch dissoziierten Bestandteile emittieren. Ist dies der Fall, so läßt sich erwarten, daß durch Variation des chemischen Gleichgewichtes mittels Vergrößern einer Komponente die Intensität in den Spektren eine

Änderung erleidet. Solche Versuche wurden gemacht, indem den emittierenden Gasen Sauerstoff beigemischt wurde. Das Resultat war aber ein negatives.

3. Das Swanspektrum.

Folgende Banden wurden gemessen:

	in CO	Intensität	in CO_2	Intensität
$p = 27$ mm, 2 Platten, Kapazität	5635	4	5635	1
	5165	2	5165	1
	4737,2	4	4737,2	2
	4388,9	1	4388,9	0
$p = 27$ mm, 2 Platten, Kapazität $+ 0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Henry	5635	5	5635	2
	5165	3	5165	1
	4737,2	5	4737,2	2
	4388,9	1	4388,9	1

Die Banden des Swanspektrums verhalten sich gleich wie diejenigen des Cyans. Durch eingeschaltete Selbstinduktion gewinnen sie an Ausdehnung und Intensität.

4. Die dritte positive Gruppe.

Die dritte positive Gruppe liegt zwischen λ 3825 und 2295. Bis zu 2800 hinunter ist ihre Intensität sehr groß und die einzelnen Banden sind oft nicht getrennt. Ihre Struktur wurde von Wolter[31]) bestimmt; sie ist sehr kompliziert, einige Banden besitzen bis sechs Maxima.

Folgende Banden wurden nachgewiesen:

in CO	Intensität Kathodenlicht	in CO_2	Intensität Kathodenlicht	Intensität Kapillarlicht
3825	0	3825	0	1
3698,7	1	3698,7	1	1
3612,7	1	3612,7	1	1
3494,7	2	3494,7	2	2
3418,4	1	3418,4	1	2
3305,3	3	3305,3	3	3
3241,8	1	3241,8	1	3
3034,6	4	3034,6	4	3
3079,9	1	3079,9	1	2
2976,3	4	2976,3	4	4
2834,0	4	2834,0	4	4
2792,7	1	2792,7	1	2
2711,3	1	2711,3	1	2
2665,1	1	2665,1	3	4
2597,1	1	2597,1	1	1
2489,9	1	2489,9	0	1
2359,3	0	2359,3	0	1

Die von Deslandres noch gemessene Bande 2295 fehlt.

Deslandres betrachtet die dritte positive Gruppe als Fortsetzung des Kohlenoxydspektrums. Haben die beiden Gruppen gleichen Ursprung, so müßten sie sich gegen Variation des Druckes, der Kapazität und der Selbstinduktion ähnlich verhalten. Dies ist nun zum Teil der Fall, denn auch die Intensität der dritten positiven Gruppe wird im negativen Glimmlicht des Kohlendioxyds geschwächt. Hingegen erscheint sie noch, wenn die Kohlenoxydbanden durch Kapazität vollständig zerstört sind; auch ändert eingeschaltetete Selbstinduktion den Intensitätsabfall in ihren Banden, nicht aber in denjenigen der Kohlenoxydgruppe.

Vielleicht ist jedoch diese Änderung des Intensitätabfalles nur scheinbar, verursacht durch den starken kontinuierlichen Hintergrund.

Durch genügend eingeschaltete Kapazität wird die dritte positive Gruppe zum Verschwinden gebracht und an ihre Stelle treten einige Kohlelinien und ein kontinuierlicher Hintergrund. Betrachtet man diese Änderung mit zunehmender Kapazität, so erkennt man, daß nicht alle Banden gleichmäßig an Intensität abnehmen. Mit Selbstinduktion im Stromkreis erscheinen nach und nach die Banden wieder, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

(Eingeschaltete Kapazität: 4 Platten + 1 mm Funkenstrecke)

Aufnahme:	Intensität:	Selbstinduktion:
a)	1	0
b)	1	$0,8 \cdot 10^{-4}$ Henry
c)	2	$0,16 \cdot 10^{-4}$ „
d)	4	$3,23 \cdot 10^{-4}$ „

Die eingeschaltete Spule des Induktoriums ($^1/_8$ Henry) bringt den kontinuierlichen Hintergrund vollständig zum Verschwinden.

Druckvariationen ergeben gleichmäßige Intensitätsänderungen in der ganzen dritten positiven Gruppe. Sie erscheint bei jedem Druck von 1 mm bis 1 Atmosphäre, im positiven und negativen Glimmgewicht, in CO und CO_2.

5. Die zweite negative Gruppe.

Diese Gruppe erscheint nur im Kathodenlicht des CO_2 und man kann ihre Intensität durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit

des Gases ändern, zugleich mit derjenigen der Kohlenoxydbanden. Strömt CO_2 schnell, so sieht man im violetten Kathodenlicht nur die zweite negative Gruppe, an Stelle der Kohlenoxydbanden tritt ein kontinuierlicher Hintergrund. Im nichtströmenden CO_2 erscheint im negativen, hellblauen Glimmlicht intensiv das Kohlenoxydspektrum und nur schwach die zweite negative Gruppe. Es findet also unter dem Einfluß der elektrischen Entladung im Gase eine Veränderung statt, die man entweder im Spektroskop oder direkt an der Farbe des Kathodenlichtes beobachten kann. Die Zeit hierfür hängt vom Gasdruck ab. Sie betrug für einen Druck von

2—3 mm ca. 10 Sek.
25—30 mm ca. 25—30 Sek.
$>$ 30 mm bis 3 Min.

Die Zeit wurde folgendermaßen bestimmt:

Durch die Entladeröhre strömte schnell (ca. 2 Blasen in 1 Sek.) Kohlendioxydgas. Das negative Glimmlicht war dann violett, im Spektrographen das Kohlenoxydspektrum verschwunden. Nun wurde die Strömung unterbrochen und von diesem Moment an änderte sich langsam die Farbe des Kathodenlichts; im Spektroskop erschien nach und nach das Kohlenoxydspektrum. Diese Zeit vom Unterbrechen der Gasströmung bis zur Herstellung des chemischen und optischen Gleichgewichts wurde mit dem Chronometer gemessen. Natürlich sind diese Angaben nur ungenau, da der Endpunkt des Prozesses nur roh geschätzt werden kann.

Außer vom Druck hängt die Zerfallszeit hauptsächlich von der Gegenwart von Wasserdampf ab und zwar wird die Zersetzung des CO_2 dadurch verzögert.

Läßt man das Gas zuerst die Kapillare und dann erst die Kathode passieren, so wird die Zerfallszeit verkleinert. Dies deutet darauf hin, daß das Gebilde, welches die zweite negative Gruppe erzeugt, schon im positiven Glimmlicht zersetzt wird. Da aber diese Gruppe im Kapillarlicht (positives Glimmlicht) nie nachgewiesen werden konnte, so darf man daraus schließen, daß sie nicht von den zerfallenden Molekülen oder Atomen emittiert wird.

Das Spektrum erscheint bei jedem untersuchten Druck (0—760 mm). Will man es bei 1—2 mm intensiv erhalten, so muß man nach dem Gesagten das Kohlendioxyd schnell strömen lassen.

Die spektrographisch erhaltenen Banden sind:



λ	Intensität	λ	Intensität
3852	3	3377	4
3849		3375	
3675	4	3372	
3671			
3663			
3511	4	3270	3
3506		3254	
3502		3251	
		3249	

Eine weitere, von Deslandres nicht gemessene Bande, wurde gefunden bei λ 3159,9 und 3153.2, ist aber meist von den Wasserdampfbanden überlagert.

Es scheint, daß oberhalb 384 noch neue, von Deslandres nicht gemessene Banden liegen. Sie erscheinen nur, wenn CO_2 schnell strömt. Leider sind sie in einem Gebiet, wo die Dispersion des Quarzspektrographen klein ist und im Glasspektrographen können sie wegen ihrer geringen Intensität nicht erhalten werden. Die gemessenen Wellenlängen hierfür sind (Fehler 10—20 A.-E.): λ 4140 und 4320 (Bandenköpfe).

Eingeschaltete Kapazität und Selbstinduktion bringt die Banden der zweiten negativen Gruppe zum Verschwinden oder schwächt sie auch nur. Verschiedene Entladungsart bewirkt also nur eine Intensitätsänderung.

Bei der Frage, welchem Gebilde die zweite negative Gruppe zuzuschreiben sei, kommt in erster Linie das CO_2-Molekül in Betracht, das wohl nur an der Kathode die passenden Leuchtbedingungen findet. Hierfür spricht der zeitliche Verlauf der Dissoziation des CO_2. Bei seiner Zersetung entsteht CO und diesem Gas schreibt man die Kohlenoxydbanden zu, die ja auch an der Kathode auftreten. — Anderseits ist aber zu berücksichtigen, daß in CO die zweite negative Gruppe nie nachgewiesen werden konnte, obgleich bei seiner Dissoziation auch CO_2 entsteht. Man müßte also annehmen, daß erst bei einem bestimmten Prozentgehalt des Gases an CO_2 die zweite negative Gruppe erscheint. — Da besonders bei Gegenwart von Wasserdampf unter dem Einfluß der elektrischen Entladung neue Verbindungen entstehen [32]), so könnte man auch einer solchen die Banden zuschreiben. Diese Verbindungen dissoziieren aber leicht und bei verhältnismäßig schon niedriger Temperatur, so daß mit

größerer Wahrscheinlichkeit die zweite negative Gruppe als Spektrum des CO_2 betrachtet werden kann.

6. Die vierte positive Gruppe.

In CO und CO_2 erscheinen dieselben Banden und besitzen auch in beiden Gasen dieselbe Intensität. Die gemessenen Banden sind:

λ	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität
2631,5	4	2492,7	3	2394	2	2286,2	2
2599,0	3	2484,2	3	2381	4	2273	4
2568,2	3	2463,3	4	2364	4	2261	3
2556	4	2458,8	2	2356	3	2246	3
2538	3	2435,0	3	2337	4	2237	2
2524	2	2425,0	3	2332	3	2220	4
2510,2	3	2407	3	2311	3	2215	3

Es fehlen also im äußersten Ultraviolett einige von Deslandres gemessene Banden.

Die Intensität dieses Spektrums steigt rasch bei größerer Stromdichte und die Banden gewinnen an Ausdehnung. Unter dem Einfluß von Kapazität verringert sich der Intensitätsabfall innerhalb der einzelnen Banden, so daß sie fast kontinuierlich ineinander übergehen. Die Selbstinduktion wirkt auch hier der Kapazität entgegen, indem sie den Intensitätsabfall wieder herstellt. — Variabler Druck ändert nur die Intensität des Spektrums. Bemerkenswert ist, daß die Banden noch neben dem Linienspektrum erscheinen.

7. Die erste negative Gruppe.

Ihre Banden liegen zwischen λ 2190 und 2897. Deslandres bestimmt vier Serien. — Die auf meinen spektrographischen Aufnahmen gemessenen Banden sind:

(Intensität in CO und CO_2 gleich)

λ	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität
2897	3	2639	1	2446	4
2883	3	2607	2	2420	4
2786	2	2578	4	2353	1
2753	2	2551	3	2325	3
2723	2	2505	1	2300	4
2694	2	2475	4	2190	2

Bei niederem Druck fehlen, wie schon Deslandres nachgewiesen, in der Nähe des Kopfes einige Linien; bei höherem Druck verschwindet diese dunkle Lücke in den Banden.

Im übrigen zeigt dieses Spektrum gleiches Verhalten wie die vierte positive Gruppe.

8. Gruppe von Deslandres und D'Azambuja.

Deslandres und D'Azambuja messen folgende Banden:

λ	λ	λ	λ
4680?	4102	3607	3399
4372?	3852	3593	3398

Von diesen sind die zwei ersten unsicher, da sie mit den Swanschen Banden zusammenfallen, 4102 und 3852 sind in Linien aufgelöst. Das Spektrum soll unter folgenden Bedingungen erscheinen: Mit zunehmender Kapazität und Selbstinduktion verschwinden bei Atmosphärendruck die zweite, dritte und vierte positive Gruppe, das Swanspektrum wird stärker und zugleich erscheinen die neuen Banden.

Bei meinen Versuchen konnte diese Gruppe nicht sicher nachgewiesen werden. Es war mir nämlich nicht möglich, die Cyanbanden vollständig zum Verschwinden zu bringen, wie dies Deslandres und D'Azambuja gelang. Im Momente, da man nach den obigen Angaben bei 4102 eine Bande erhalten sollte, erscheinen sehr stark die in diesem Gebiet liegenden Sauerstofflinien; die Gegend bei 385 ist von der Cyanbande 388 verdeckt.

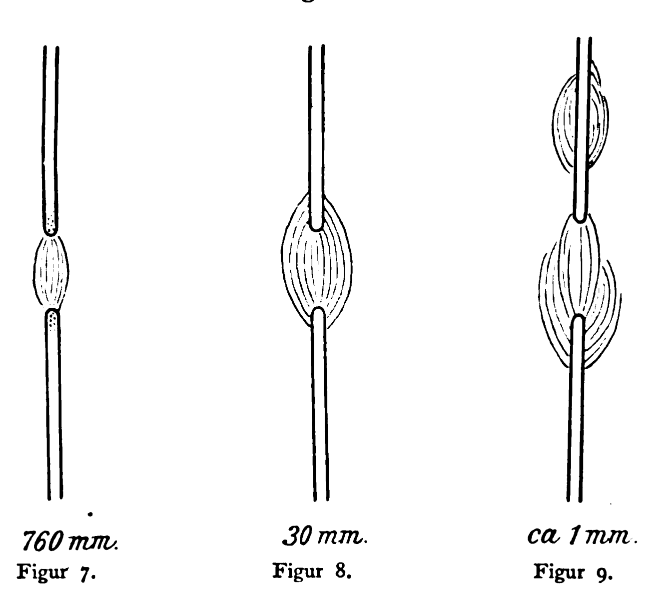
Zwei schwache, diffuse Bänder, die vielleicht mit den obigen identisch sind, wurden bestimmt bei

λ 3607 und λ 3593.

Versuche mit dem Gleichstrom der Influenzelektrisiermaschine.

Die Versuche mit der Influenzelektrisiermaschine beschränkten sich hauptsächlich darauf, die einzelnen Banden nachzuweisen. Es wurde zu denselben vorerst Röhre II benutzt, so daß der Elektrodenabstand leicht variiert werden konnte. Während bei Entladungen mit dem Induktorium das Glimmlicht in gleicher Schichtdicke die Elektroden umgibt, ist es hier büschelförmig oder unregelmäßig auf ihren Enden verteilt, wie die folgenden drei Skizzen erläutern (Figur 7, 8 u. 9).

Die Erscheinungen in der Entladeröhre mit Kapillare waren die gleichen wie diejenigen mit Wechselstrom. Um bei den relativ geringen Lichtintensitäten die ja schon bekannten Spektren zu erhalten, wurde die Spaltweite des Apparates fünf bis zehn Mal vergrößert und etwa drei Stunden lang exponiert. Trotzdem erschienen nur Spuren der ultravioletten Gruppen. — Elektrische Schwingungen suchte ich durch eingeschaltete Flüssigkeitswiderstände zu verhindern, wodurch aber oft die Entladung in unkontrollierbarer Weise kom-



Figur 7. Figur 8. Figur 9.

pliziert wurde. Das negative Glimmlicht begann um die Kathode zu rotieren und in der Verbindungsröhre zwischen Pumpe und Geißlerröhre zeigten sich bei ca. 30 mm Druck spiralförmige, elektrische Entladungen. Die Rotation des negativen Glimmlichts wurde übrigens auch bei einigen Versuchen mit sinusförmigem Wechselstrom beobachtet, ohne eine Ursache hierfür auffinden zu können.

Natürlich hängt auch hier die Intensität des Kohlenoxydspektrums in CO_2 von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases ab. Aber die Zerfallszeit ist viel größer als bei den Versuchen mit dem Induktorium. Eine Glimmlichtaufnahme mit sehr spitzer Kathode und stumpfer Anode (keine Platte) ergab bei Büschelentladung nichts Neues. Es ist deshalb zu vermuten, daß die verschiedenen Intensitäten der Kohlenoxydbanden in CO und CO_2, wie sie Himstedt und Dechend nachwiesen für Büschelentladung, nur verursacht wird durch die sehr langsame Zersetzung des CO_2, wodurch

sich der Einfluß der zweiten negativen Gruppe auch bei nichtströmendem Gas bemerkbar macht.

Die Abhängigkeit der Spektren vom Druck ist gleich wie bei Entladungen mit dem Induktorium. Variation des Elektrodenabstandes ändert nur die Intensität des Glimmlichts und die Entladungsart (Übergang von der Glimm- zur Funkenentladung).

Versuche mit Einphasenwechselstrom.

Der mir zur Verfügung stehende Einphasenwechselstrom hatte eine maximale Spannung von 320 Volt; bei den Versuchen betrug die primäre Stromstärke 4,5 Ampère. Im Gegensatz zum sekundären Strom des Induktoriums mit Unterbrecher, wo die Spannung momentan von Null auf einen maximalen Betrag emporschnellt, verläuft hier die Spannungskurve annähernd sinusförmig. Zugleich ist bei diesen Versuchen die Spannung relativ klein, die effektive Stromstärke im sekundären Kreis aber größer als im Induktor mit Unterbrecher. Der größeren Stromstärke entspricht eine etwas andere Intensitätsverteilung im Spektrum, indem die ultravioletten Gruppen stärker hervortreten. Vergleichsweise seien hier die Intensitäten zweier Aufnahmen verzeichnet:

		Intensität
Einphasenwechselstrom $p = 50$ mm Kathodenlicht	Kohlenoxydspektrum . . .	4
	Swanspektrum	0
	dritte positive Gruppe . . .	2
	erste negative Gruppe . . .	3
	zweite negative Gruppe . .	5
Strom des Induktors mit Unterbrecher $p = 30$ mm Kathodenlicht	Kohlenoxydspektrum . . .	4
	Swanspektrum	0
	dritte positive Gruppe . . .	2
	erste negative Gruppe . . .	1
	zweite negative Gruppe . .	5

Im übrigen sind die Erscheinungen die gleichen wie die im ersten Teil der Untersuchung beschriebenen.

Sehr schön sieht man hier (Röhre II), wie das negative Glimmlicht mit steigender Temperatur der Elektroden an Ausdehnung gewinnt. So ist z. B. bei einem Druck von 30 mm das negative Glimmlicht beim Beginn des Leuchtens ca. 5 mm lang und wächst dann innert 5 Sekunden bis zu 15 mm.

Theoretische Überlegungen und Zusammenfassung der Resultate.

Wegen des komplizierten Baues des Kohlenstoffmoleküls scheint es müssig, über den Ursprung der einzelnen Banden Folgerungen zu ziehen. Das Verhalten der zweiten negativen Gruppe und der Kohlenoxydbanden im Kathodenlicht berechtigt aber doch zum Schluß, daß die zweite negative Gruppe dem CO_2-Molekül angehört und daß die chemische Dissoziation die Spektren von CO und CO_2 beeinflußt. Da einzelne Gruppen stetig verschwinden, während andere an Intensität gewinnen, so liegt die Annahme nahe, zu jeder Zeit seien alle Spektren vorhanden, aber mit sehr verschiedener Intensität; diese hängt dann ab von der Entladungsart und vom chemischen Gleichgewicht der Gase, das selbst wieder von der Entladung beeinflußt wird.

Die Charakteristik der Entladung wird nun durch Variation der Stromdichte, der Elektrodenspannung, des Gasdrucks und durch Einschalten von Kapazität und Selbstinduktion geändert. Eine größere Stromdichte bewirkt, wie zu erwarten ist, daß die ultravioletten Gruppen eine relativ größere Intensität erhalten.

Spektroskopisch zeigt sich ein kontinuierlicher Übergang von Entladungen bei niederem zu denjenigen bei höherem Druck. Da aber bei höherem Gasdruck eine weitgehende Dissoziation stattfindet, so darf man diejenigen Spektren, die bei hohem Druck die größte Intensität besitzen, wohl den einfachen Bestandteilen der Gase zuschreiben; also vor allem das Linienspektrum, das Swanspektrum und die vierte positive Gruppe.

Daß CO und CO_2 in verschiedener Weise dissoziieren, geht auch daraus hervor, daß sich unter den beschriebenen Versuchsbedingungen in CO Kohle abscheidet, in CO_2 aber nicht. Diese Kohlenabscheidung ist aber nicht nur vom Gasdruck, sondern von bestimmten Versuchsbedingungen abhängig. So zeigen sie sich in der Geißlerröhre mit Vorliebe bei 30 mm Druck und besonders dann, wenn die Aluminiumelektroden grünlich leuchteten; d. h. wenn sie die sogenannte Aluminiumoxydbanden emittierten. Unter anderen Bedingungen als den hier beschriebenen wird allerdings auch aus CO_2 Kohle abgeschieden, wie W. Matthies[34]) gezeigt hat.

In den Metallspektren zeigten sich immer Änderungen, wenn die elektrische Entladung geändert wurde. Perot und Fabry[35]) erhielten verschiedene Breite und Intensität der Linien, je nachdem sie mit Induktor (mit oder ohne Kondensator), Holtzscher Maschine,

Wechselstrom, hoher Spannung oder Gleichstrom arbeiteten. Seit Kerkhoff[36]) gezeigt hat, daß Selbstinduktion unter gewissen Bedingungen die Temperatur in Geißlerröhren herabsetzen, in anderen Fällen aber steigern kann, darf man den Einfluß der Entladungsart nicht nur einer Temperaturänderung des leuchtenden Gases zuschreiben. Es kommt wohl die Temperatur wie die Entladungsart in Betracht und beide Faktoren beeinflußten sich wiederum gegenseitig. Aber solange nur wenige experimentelle Daten vorhanden sind, die außerdem nur ungenaue Angaben enthalten, wären theoretische Überlegungen doch rein spekulativ.

Dafür, daß die Temperatur eine Rolle spielt, sprechen die Versuche mit Flüssigkeitswiderständen (vgl. Hasselberg, Dissertation). Widerstände vergrößern zwar auch die Dämpfung elektrischer Schwingungen; das Gleiche bewirken eingeschaltete Funkenstrecken, ohne aber sonst denselben Einfluß auszuüben. Hier könnten nur genaue Messungen über Schwingungszahl, Dämpfung und Energie Aufschluß erteilen.

Zusammenfassend ergibt sich aus der vorliegenden Arbeit folgendes:

1. Die Beobachtungen von Deslandres wurden, soweit sich die Untersuchung erstreckt, zum größten Teil bestätigt. Wegen der geringen Dispersion der Apparate konnte jedoch die Struktur der Banden nicht bestimmt werden.

2. Die Strömungsmethode gibt uns Aufschluß über die spektrale Verschiedenheit von CO und CO_2. Wahrscheinlich gehört die zweite negative Gruppe dem Kohlendioxydmolekül an. Sie erstreckt sich weiter ins Ultraviolett als Deslandres und D'Azambuja angeben.

3. Der Einfluß der Kapazität zeigt sich im sichtbaren Teil des Spektrums durch eine Verstärkung des Swan- und Linienspektrums und Verdrängung der Kohlenoxydbanden. Selbstinduktion verlängert die Swan- und Cyanbanden. Das Linienspektrum der Kohle, in CO oder CO_2 erzeugt, ist unter gleichen Versuchsbedingungen verschieden. Im Ultraviolett erfahren die Banden durch eingeschaltete Kapazität eine größere Ausdehnung und zugleich wird der Intensitätsabfall geringer. Selbstinduktion wirkt der Kapazität entgegen.

4. Die Gruppe von Deslandres und D'Azambuja konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

5. Gleichstrom und Wechselstrom erzeugen die gleichen Spektren und im wesentlichen gleiche Intensitätsverteilung.



Die vorliegende Arbeit wurde in der Physik. Anstalt der Universität Basel, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Aug. Hagenbach, ausgeführt. Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle für sein stets förderndes Interesse, das er meiner Arbeit und meinen Studien entgegenbrachte, herzlich zu danken.

Literatur und Anmerkungen.

1) Eine Zusammenstellung der Literatur bis 1909 findet sich in H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.

2) A. J. Ångström u. R. Thalén, Nova acta Reg. Soc. sc. Upsal. (3) **9.** 1875.

3) Eder u. Valenta, Wien. Akad. Anzeiger **30.** 21—24.

4) Gramont, C. R. **134.** 1205—1207. 1902.

5) Liveing u. Dewar, Proc. Roy. Soc. **33.** 403—410. 1882. u. Phil. Trans. **174.** I. 187—222. 1883.

6) Hartley u. Adeney, Phil. Trans. **175.** I. 63—137. 1884.

7) Siehe unter 3).

8) Deslandres, C. R. **120.** 1259—1260. 1895.

9) Exner u. Haschek, Tabellen der Funkenspektra. Wien 1902.

10) M. La Rosa, Ann. d. Phys. (4) **29.** 249—276. 1909.

11) J. Meunier, C. R. **152.** 1760—1763. 1911.

12) A. J. Ångström u. R. Thalén, Nova acta Reg. Soc. sc. **9.** 1875.

13) J. M. Eder u. Valenta, Denkschr. Wiener Akad. **67.** 1898.

14) W. M. Watts and H. M. Wilkinson, Phil. Mag. (6) **12.** 581—585. 1906.

15) J. Loos, Dissert. Bonn 1903.

16) Fr. Croze, C. R. **150.** 1672—1673. 1910.

17) Ann chim. et phys. (6) **15.** 5—86.

18) Deslandres, C. R. **106.** 842—846. 1888. — Ann. chim. et phys. (6) **15.** 5—86.

19) Deslandres, C. R. **137.** 457—463. 1903.

20) Deslandres et D'Azambuja, C. R. **140.** 917—920. 1905.

21) Siehe unter 3).

22) Peter Wolter, Diss. Bonn 1911; Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 361—387. 1911.

23) Aug. Hagenbach, Phys. Zeitschr. **10.** 649—657. 1909.

24) u. 25) Hemsalech u. Schuster, Proc. Roy. Soc. **64.** 331—333. 1899.

26) G. Berndt, Dissert. Halle a. S. 1901.

27) Schenk, Astrophys. Journ. 1901.

28) Néculcéa, C. R. 1902.

29) A. S. King, Astrophys. Journ. **19.** 225—238. 1904.

30) F. Jakob, Phys. Zeitschr. **10.** 22—28. 1909; C. Richter, Phys. Zeitschr. **10.** 703—707. 1909.

31) Peter Wolter, Dissert. Bonn 1911; Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 361 bis 387. 1911.

32) S. M. Losanitsch u. M. Z. Jowitschitsch, Ber. **30.** 135—139. 1897.

33) W. Matthies, Ann. d. Phys. **30.** 649.

34) A. Perot u. Ch. Fabry, C. R. **128.** 1221—1223. 1899.

35) K. Kerkhoff, Ann. d. Phys. (4) **4.** 327—344. 1901.

Messungen am Bogen- und Funkenspektrum des Quecksilbers in internationalen Normalen.

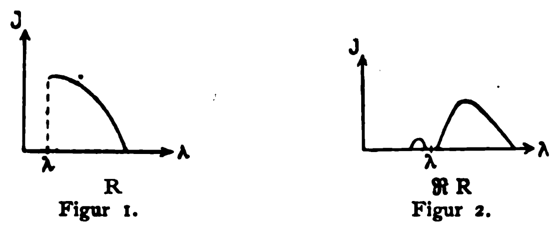
Von Leo Cardaun.

Mit 2 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 2.)

Tabellen.

In den Tabellen haben die Abkürzungen folgende Bedeutung: br = breit, s br = sehr breit, u = unscharf, U = sehr unscharf, r = unscharf nach Rot, R = sehr unscharf nach Rot, v = unscharf nach Violett, G = zum Teil aus Geistern berechnet, ur = unscharf besonders nach Rot usw. Die Linien mit der Bezeichnung R haben eine Intensitätsverteilung wie Figur 1 zeigt. $\mathfrak{R}$ = umgekehrt. Die



R
Figur 1.

$\mathfrak{R}$ R
Figur 2.

Fig. 2 gibt die Intensitätsverteilung von Linien mit der Bezeichnung $\mathfrak{R}$R.

Weiterhin bedeuten: T H = Triplet-Hauptserie[1]), I T N I 4 = Erste Triplet-Nebenserie 1. Linie 4. Ordnung; II T N = Zweite Triplet-Nebenserie; I N = 1. Nebenserie einfacher Linien; I N K I = Erste Kombination der ersten Nebenserie einfacher Linien; INKII = Zweite Kombination der ersten Nebenserie einfacher Linien.

Tabelle 1a. Bogenspektrum des Quecksilbers.

	Kayser und Runge Bogen in Luft	Exner und Haschek Bogen in Luft	Watson Geißlerrohr	Stiles Bogen in Luft	Cardaun Vakuumlampe
	—	—	—	6907,47 4	6907,496 4
I N	5790,49 10 R	5790,664[2]) 10	5790,86 8	5790,659[3]) 10	5790,66 10 r
I N K I	—	—	—	89,52 2	89,690 2
I N K II	69,45 10 R	69,603[2]) 10	69,80 7	69,598[3]) 10	69,60 10 r
	—	—	—	5675,81 1	—
H T	5460,97 10 R	—	5460,93 10	5460,742[3]) 10	5460,740 10
	—	—	—	5399,99 1	—
	5365,24 1 U	—	—	—	—
	—	—	—	54,29 1 br	—
	—	—	—	5081,26 0	—
	—	—	—	25,56 0	—

[1]) Siehe die nähere Besprechung der Serien unter Gesetzmäßigkeiten S. 96 ff.
[2]) Werte von Eversheim. [3]) Werte von Farby und Perot.

Tabelle 1 a (Fortsetzung).

	Kayser und Runge Bogen in Luft		Exner und Haschek Bogen in Luft		Watson Geißlerrohr		Stiles Bogen in Luft		Cardaun Vakuumlampe	
	4959,74	2 r	—		—		4960,43	2 br	—	
	16,41	6 r	—		4916,38	0	16,051	5	4916,036	4 r
	—		—		—		4451,64	1	—	
H T	4358,56	10 R	4358,60	300	4358,49	9	4358,343[1])	10	4358,342	G 10
I N	47,65	6 r	47,8	2 u	—		47,504	6	47,500	6 u
I N K I	—		—		—		43,638	2	—	
I N K II	39,47	4 r	39,5	1 u	39,37	1	39,245	4	39,233	4
	—		—		—		4273,27	1 br	—	
	—		—		—		—		4124,071	3
	—		—		—		4108,116	2	4108,082	2 u
	4078,05	8 R	4078,02	10	4077,99	6	4077,842	6	4077,828	G 7 r
H T	46,78	6 R	46,89	100	46,72	8	46,557	10	46,563	G 10
	—		—		—		—		3984,071[2])	0
	3984,08	4	3984,12	5	3984,16	1	3983,963	3	83,997	2
	—		—		—		—		83,920	2
	—		—		—		—		83,845	2
I N	08,4	1 U	—		—		06,478	4	06,399	4 u
I N K II	—		—		—		01,96	2	01,899	2 u
	—		—		—		3849,27	1	—	
	—		—		—		3845,149	5	—	
	3820,6	1 U	—		—		—		—	
	—		—		—		01,67	2	—	
	3790,36	2 U	—		—		3789,82	1 br	—	
	—		—		—		75,70	1	—	
	—		—		—		73,54	1	—	
	70,71	2 U	—		—		71,01	3	—	
	51,83	4 u	3751,9	1 u	—		51,737	2	—	
	—		—		—		28,21	1	—	
	—		—		—		04,28	3	3704,217	1
	—		—		—		01,44	1	—	
	3680,74	4 r	3680,7	1 u	—		3680,008	5	—	
I T N I 4 {	63,46	6 R	63,22	50 R	3663,40	5	63,274	3	3663,276	G 5
	63,05		—		—		62,881	2	62,878	4 r
	55,00	6 R	54,96	30	54,96	6	54,832	6	54,833	G 6
	50,31	10 R	50,32	100 R	50,28	9	50,144	8	50,146	G 10
	—		—		—		3592,97	1	—	
	—		—		—		62,88	1	—	
	3561,53	4 u	3561,35	3 r	—		61,74	1	—	
	—		—		—		61,20	1	—	
	—		—		—		45,06	1	—	
	43,65	4 u	43,6	3 u	—		43,70	1 s br	—	
	—		—		—		3488,35	1 s br	—	
	—		—		—		65,75	1	—	
	—		—		—		51,04	1	—	
	—		—		—		45,43	1	—	
	—		—		—		34,16	1	—	
	3390,50	6 u	3390,8	5 u	—		3391,04	1 s br	—	
	67,03	1 u	—		—		66,355	3	—	
	51,52	4 v	51,7	2	—		51,61	1	—	
II T N I 4	41,70	6 r	41,80	50	—		41,479	6	3341,478	G 6

[1]) Werte von **Fabry** und **Perot**.

[2]) Die folgenden 4 Linien findet auch **Wendt**.

Tabelle 1 a (Fortsetzung).

	Kayser und Runge Bogen in Luft		Exner und Haschek Bogen in Luft		Watson Geißlerrohr		Stiles Bogen in Luft		Cardaun Vakuumlampe	
	3005,23	1 r	3005,3	1	—		—		—	
	3264,33	1	—		—		—		—	
	3144,61	2 r	3144,6	2 r	—		—		—	
	35,89	2 u	36,4	2 u	—		—		—	
I T N II 4	31,95	8 R	32,02	100	3131,94	9	3131,845	4	3131,837	G 7
	31,66	8 R	31,66	100	31,65	2	31,562	4	31,546	G 7
	25,78	10 R	25,76	200 R	25,77	7	25,675	5	25,663	G 8
	3095,35	1 u	3095,5	1	—		—		—	
	85,41	1 U	—		—		—		—	
	50,58	1 U	51,00	1 u	—		—		—	
	38,69	4 r	36,68	2	—		—		—	
	27,66	2 r	27,7	3	3027,64	2	3027,494	3	3027,483	2
I T N I 5	25,79		—		—		25,617	2	—	
	23,64	2 r	24,1	30	23,61	4	23,485	4	23,470	4
	21,68	4 R	21,7	200 u	21,62	6	21,502	5	21,499	G 5
	11,17	1 U	11,3	1 u	—		—		—	
	07,02	2 v	07,0	2 v	—		07,161	1	—	
	2967,64		—		—		—		2967,589	1½
I T N III 4	—		—		—		—		67,521[1])	1
	67,37		2967,48	200 R	2967,42	7	2967,276	5	67,278	G 5
II T N I 5	25,51	8 r	25,80	20 r	25,52	2	25,386	4	25,406	4
II T N II 4	2893,67	6 r	2893,88	50	2893,74	3	2893,606	5	2893,596	5
	65,14	1 U	—		—		—		—	
	57,07	4 r	57,20	2	—		56,973	3	56,938	1
	47,85	4 u	47,86	2	47,88	0	—		—	
	35,26	1 U	—		—		—		—	
	19,97	4 U	20,2	3	—		—		—	
	—		—		—		06,84	1	—	
I T N I 6	—		05,0	2 u	—		05,42	1	—	
	—		04,0	2 u	—		04,521	2	04,462	2
	03,69	4 r	—		2803,62	3	03,530	4	03,478	4
	2799,76	1 U	2799,8	2 u	—		2799,83	2	—	
	74,68	4 U	74,7	1 u	—		—		—	
II T N I 6	59,83	6 r	60,0	1 u	—		59,780	3	2759,704	1
II T N III 4	52,91	8 r	53,03	20	2752,97	1	52,802	4	52,775	4
	—		—		—		00,92	1	—	
I T N I 7	2699,74	2 U	00,0	1 u	—		2699,50	1 u	—	
	—		—		—		98,88	4 u	2698,851	3 u
I T N I 7	—		—		—		97,29	1	—	
	86,61	2 u	2686,7	1 u	—		—		—	
II T N I 7	75,20	1 U	—		—		74,987	2	—	
	72,77	1 U	—		—		—		—	
	60,26	1 U	60,3	1 u	—		—		—	
	58,59	1 U	58,3	1 u	—		—		—	
	55,29	6 R	55,30	4	2655,26	1	55,14	4	55,127	4
I T N II 5	53,86	6 R	53,90	8 u	53,83	2	53,703	4	53,681	4
	52,22	8 R	52,28	20	52,16	3	52,07	5	52,042	5
	48,12	1 U	48,2	1 u	—		—		—	
	42,70	6 v	42,5	2 u	—		—		—	
	—		—		—		39,93	4 u	—	
	—		—		—		25,238	2	—	

[1]) Diese Linie wird von Wendt als Satellit zu 2967,589 angegeben.

Tabelle 1 a (Fortsetzung).

	Kayser und Runge Bogen in Luft		Exner und Haschek Bogen in Luft		Watson Geißlerrohr		Stiles Bogen in Luft		Cardaun Vakuumlampe	
	2609,73	1 u	—		—		—		—	
	05,29	2 u	—		—		—		—	
	—		—		—		2503,15	3	—	
	—		—		—		93,41	1	—	
II T N II 5	2576,31	8 r	2576,6	3 r	2576,39	0	76,325	4	2576,290	3
	64,14	1	—		—		63,90	1	—	
	40,39	2 R	40,35	3 R	—		—		—	
	36,72	10 R	36,72	30 R	36,62	1	36,520	6	36,519	ℜ 10
I N III 5	34,89	8 R	34,90	10	34,89	3	34,800	3	34,771	4
	24,80	2 r	24,0	1 u	—		—		—	
	05,00	1 U	—		—		—		—	
	—		—		—		2483,871	3	2483,829	2
I T N II 6	—		—		—		82,763	3	82,721	3
	2482,14	4 u	2483,0	2 u	2482,13	2	82,072	4	82,008	4
	78,09	2 U	78,6	2 u	—		78,657	1	—	
II T N III 5	64,15	6 r	64,4	2 u	—		64,086	3	64,059	2
II T N II 6	46,96	6 r	47,2	1 u	—		46,91	3	46,899	2
	12,31	4 r	—		—		—		—	
	—		—		—		00,57	1	00,52	0
I T N II 7	—		—		—		2399,81	2	2399,74	2
	2399,64	4 u	—		2399,54	0	99,435	3	99,379	3
I T N III 6	—		—		—		80,061	2	79,990	1
	78,40	6 r	2378,0	2 u	—		78,392	4	78,336	3
	74,10	2 U	74,8	1 u	—		—			
					Huff Geißlerrohr					
	—				2352,5	2	52,64	3br	52,48	1 u
II T N III 6	45,41	4 r			—		45,490	2	45,431	1
	—				41,0	1	40,601	1		
	—				23,0	1 u	23,30	2 u		
	—				—		02,16	3	02,09	2u
I T N III 7	01,57	1 r			2284,2	2	—			
	—				75,5	1	—			
	2262,23	4			—		—			
	60,36	4			—		—			
	—				59,2	1 u	2258,87	1		
	52,87	2			—					
	—				30,1	1				
	—				27,9	1				
	24,73	4			—					
					2197,7	1				
					94,2	1				
					89,2	2				
					86,6	1				
					72,1	1				
					69,2	1				
					2001,6	1				
					1919,5	1				
					1876,0	2				
					72,2	2				

Tabelle 1b.
Funkenspektrum des Quecksilbers.

	Eder und Valenta Funke		Exner und Haschek Funke		Cardaun Funke	
IN	5790,5	10	5790,83	10u	5790,64	5u
INKII	69,5	10	69,70	10u	69,59	5u
	5679,1	8	—		—	
	—		5669,00	1u	—	
	5596,0	1	—		—	
HT	5461,0	10u	5460,97	50	5460,75	ℜ10R
	26,5	8	—		—	
	5365,5	4	—		—	
	5279,3	2u	—		—	
	18,0	2u	—		—	
	5207,0	4u	—		—	
	5132,0	4	—		—	
	4959,7	6	—		—	
	16,4	4	4916,40	1ubr	—	
	4826,0	1u	—		—	
HT	4358,6	10u	4358,66	200	4358,376	ℜ10R
IN	47,7	5	47,8	2ubr	47,58*	1u
	—		41,5	1u	—	
INKII	39,5	3	39,50	1u	39,3*	½u
	4216,8	1u	4216,91	1	—	
	4120,9	1u	4122,37	1	—	
	15,3	1	—		—	
	09,1	1	—		—	
	4078,1	4	4078,10	10	4077,784	ℜ5R
HT	46,8	10u	46,95	100	46,62*	ℜ10R
	40,7	1	—		—	
	30,9	1	—		—	
	24,4	1u	—		—	
	3984,1	8	3984,11	100	3983,94*	8br
	14,5	1	—		—	
IN	06,6	1	—		—	
	3859,9	3v	—		—	
	39,4	1u	—		—	
	20,6	3	3820,6	1u	—	
	07,6	1	—		—	
	01,5	1	01,46	1	—	
	3790,4	8	3790,6	2u	3790,23*	2u
	70,7	3	—		—	
	55,0	1	55,6	1	—	
	51,8	4	51,7	4	51,58*	3u
	—		3685,3	1	—	
	3680,7	4	81,5	1u	—	
I TN I4 {	63,3	9	63,23	20R	{3663,25*	5u
					62,86*	4u
	54,9	8	55,02	15	54,79	5uv
	50,3	10	50,37	100R	50,14	ℜ9UV
	—		38,5	1u	—	
	—		30,8	1u	—	
	18,6	1	—		—	
	13,7	4	—		—	
	07,6	1	—		—	
	04,2	1	04,6	1u	—	

Tabelle 1 b (Fortsetzung).

	Eder und Valenta Funke		Exner und Haschek Funke		Cardaun Funke	
	3594,7	1	—		—	
	93,2	1	—		—	
	90,9	1	—		—	
	77,7	1	—		—	
	61,5	6	3561,3	2u	3561,18*	2U
	—		49,9	1	—	
	43,7	6	43,55	3u	43,24*	3U
	18,0	1	—		—	
	3494,5	1u	3492,9	1u	—	
	73,6	1	—		—	
	51,8	2	52,25	1	—	
	3390,5	8	3390,4	2u	3390,46*	2U
	—		85,55	1	85,38*	1u
	71,3	1	—		—	
	66,7	1u	—		—	
	—		63,05	1	—	
	51,5	4	51,4	1u	51,30*	1u
II T N I 4	41,7	8	41,8	6r	41,476	5R
	30,9	1u	—		—	
	05,2	2	—		—	
	3278,5	2	3278,3	1	—	
	64,3	5	64,4	1	3264,24*	1u
	27,5	3	28,2	1	27,59*	1/2
	08,4	4	08,58	2	08,35*	2u
	—		—		3179,32*	1
	3158,5	1	—		58,80*	1u
	44,6	2	—		—	
I T N II 4	31,8	10	3131,8	10	{31,90*	ℜ 4u
					{31,565	ℜ 5u
	25,8	10	25,7	10	25,60	8Ubr
	3095,4	1u	—		—	
	85,4	1u	—		—	
	51,0	1	—		—	
	—		3039,0	1u	—	
I T N I 5	21,6	8u	21,65	2	3021,51	4u
	07,0	1u	—		—	
I T N III 4	2967,4	10u	2967,38	50R	2967,282	ℜ 8u
	47,5	6	47,42	3	47,32*	3u
	40,8	1u	—		—	
	35,8	1	36,3	1u	—	
II T N I 5	25,5	3r	26,0	1u	—	
	16,4	2	16,35	3	2916,274	4
II T N II 4	2893,7	10u	2893,9	5r	2893,592	5R
	86,8	1	—		—	
	73,3	2	73,6	1u	—	
	65,1	1u	—		—	
	57,1	2	—		56,932	2
	47,9	10u	47,97	30r	47,83	8uR
	—		—		37,67*	0
	—		—		36,80*	1/2
	33,5	1u	—		—	
I T N I 6	20,0	10u	20,0	2u	20,0*	2U
	06,5	2U	06,47	2	? 06,379	3
	04,4	2U	—		—	

Tabelle 1 b (Fortsetzung).

	Eder und Valenta Funke		Exner und Haschek Funke		Cardaun Funke	
I T N I 6	2803,7	3U	—		—	
	—		—		2802,716	3
	2799,8	4	2799,8	1u	2799,76*	ou
	91,2	3	91,1	1u	91,04*	1u
	74,7	4	74,7	1	—	
	62,2	3	62,25	1	—	
II T N I 6	59,8	2	—		—	
II T N III 4	52,9	8	53,1	3r	52,791	4R
	26,5	1	—		—	
	24,2	1	24,4	1	—	
	10,4	1	—		—	
	05,5	1	—		—	
	02,7	4	02,75	2	02,67	ou
	2686,7	4	2686,7	1u	—	
	72,8	1u	—		—	
			70,9	1	—	
	—		64,1	1	—	
	60,6	1u	—		—	
	58,6	1u	58,3	2u	2658,34*	oU
	55,3	1u	—		55,17*	1U
I T N II 5	53,9	1u	53,7	3u	53,68*	2U
	52,2	4u	52,3	2u	52,10*	2U
	48,3	1	47,8	1u	—	
	42,7	1u	—		—	
	—		41,5	1u	—	
	09,7	1	—		—	
	05,3	2	—		—	
	03,1	2	03,42	2	03,23*	o
	2584,7	2	2584,8	1u	—	
II T N II 5	76,3	6r	76,7	1u	—	
	75,2	2	75,2	1u	—	
	64,1	1	—		—	
	58,0	1u	—		—	
	40,4	1u	—		—	
	36,7	10R	36,66	20R	2536,521	ℜ 10u
	34,9	7	—		34,78	2u
	24,8	1u	—		—	
	15,2	2	14,95	1	—	
	—		—		12,03	2
	—		—		09,09	1
	05,0	1	—		—	
	—		—		2497,77	2
	—		—		96,78	1
	2492,2	5	2492,40	3	92,26	2u
	90,2	3	90,17	1	—	
I T N II 6	83,9	1u	—		—	
	82,1	1u	—		—	
	78,5	1u	—		78,61	5u
	69,5	2	69,0	1	—	
	68,1	2	67,85	1	—	
II T N III 5	64,2	4	64,6	1u	—	
	59,6	1	—		—	
II T N II 6	47,0	1	—		—	
	14,3	5	14,45	3	14,31	3u

Tabelle 1 b (Fortsetzung).

	Eder und Valenta Funke		Exner und Haschek Funke		Cardaun Funke	
	2412,3	1u	2412,04	1	—	
	07,6	5	07,69	3	2407,53	3u
	2390,3	1	—		—	
I T N III 6	78,4		—		—	
	69,3	3u	2369,42	1	—	
	54,3	3u	54,33	2	—	
	—		53,9	1	—	
II T N III 6	45,4	2	45,8	1	—	
	41,9	1	—		—	
	40,5	1	—		—	
	39,7	2u	39,6	1	—	
	35,1	1	—		—	
	21,0	1	—		—	
	15,0	3	14,7	1u	—	
	2296,4	2	2296,25	1	2296,19	1
	92,0	1	92,1	1u	—	
	64,0	4	63,93	2	63,76	2u
	62,2	4	62,30	3	62,215	3
	60,4	4	60,52	4	60,41	3u
	52,9	4	53,00	3	52,92	3u
	44,1	1	44,40	1	—	
	30,0	1	30,1	1	—	
	24,7	6	24,87	3	24,82	3u
	2191,3	1	2190,84	1	—	
	50,6	1	48,09	1	—	

Gesetzmäßigkeit im Hg-Spektrum

Zwischen den Linien des Hg-Spektrums sind weitgehende gesetzmäßige Beziehungen aufgedeckt worden. Kayser gibt in seinem Handbuch der Spektroskopie, Bd. II, eine Triplethauptserie (T H), eine erste und eine zweite Tripletnebenserie (I T N und II T N) an. Eine Tripletserie umfaßt die dreimalige Wiederholung einer gesetzmäßig gebauten Linienserie. Ist hierbei die Formel zur Berechnung der Serie mit den längsten Wellen

$$\frac{1}{\lambda} = A - Bn^{-2} - Cn^{-4},$$

so sind die beiden anderen Serien der Tripletserie bestimmt durch

$$\frac{1}{\lambda} = A - Bn^{-2} - Cn^{-4} + \nu_1$$

und

$$\frac{1}{\lambda} = A - Bn^{-2} - Cn^{-4} + \nu_1 + \nu_2,$$

wobei ν_1 den Abstand der zweiten Serie von der ersten und ν_2 den

Abstand der dritten von der zweiten Serie angibt. Durch eine Serie und durch die beiden Werte ν_1 und ν_2 ist also eine Tripletserie vollständig bestimmt. *A*, *B* und *C* sind Naturkonstanten. Für $n =$ 2, 3 ... erhält man die verschiedenen Linien der Serie, die man je nach dem Werte von n als 2., 3. ... Ordnung bezeichnet. In einer Tripletserie haben wir eine I., II. und III. Linie in jeder Ordnung zu unterscheiden (s. S. 89: I T N I 4 = Erste Tripletnebenserie erste Linie, vierte Ordnung). Experimentell sind die Tripletserien am vollständigsten von Paschen und Wiedmann gefunden worden.

In der ersten Tripletnebenserie sind die einzelnen Linien sehr kompliziert gebaut. Sie bestehen zum großen Teil aus mehreren stärkeren und einer Reihe schwächerer Komponenten. Die letzteren, die sich um die stärkeren herumlagern, nennt man Trabanten oder Satelliten. Sie sind in der Haupttabelle der Linien weggelassen und werden S. 101/102 besonders angeführt. Die konstanten Schwingungsdifferenzen ν_1 und ν_2 treten hier zwischen entsprechenden Komponenten entsprechender Linien auf. Die von mir gemessenen Linien der I u. II T N habe ich in der folgenden Tabelle durch Berechnung von ν_1 und ν_2 geprüft. Die hohe Konstanz, die sich hierbei für ν_1 und ν_2 ergeben hat, läßt auf eine gute Genauigkeit meiner Messungen schließen. In den Kolonnen stehen unter λ_I, λ_{II} und λ_{III} die von mir gemessenen Wellenlängen der I., II. und III. Linien der Tripletserie, unter $\frac{1}{\lambda_I}$, $\frac{1}{\lambda_{II}}$ und $\frac{1}{\lambda_{III}}$ die reziproken Werte der auf das Vakuum reduzierten Wellenlängen. Hieraus sind dann die Schwingungsdifferenzen ν_1 und ν_2 entsprechender Linien bzw. entsprechender Komponenten entsprechender Linien berechnet. (Tabelle 2a.)

Die Linie 2967,589, die von Wendt (23) als Komponente der I. Tripletnebenserie angegeben ist, fällt aus der Gesetzmäßigkeit heraus. Es scheint mir, daß an ihre Stelle 2967,521 zu setzen ist, die von Wendt als Trabant der ersteren angegeben ist.

Weiterhin hat Paschen für die meisten Linien eine gesetzmäßige Stellung gefunden. Insbesondere kennt er neben den Tripletserien noch eine Hauptserie einfacher Linien, eine erste und eine zweite Nebenserie einfacher Linien. Zu den Nebenserien gehören noch Kombinationsserien. Experimentell sind diese Serien von Wiedmann weit verfolgt worden. Mich interessiert hier noch die von Paschen als erste Nebenserie einfacher Linien bezeichnete Serie mit den daneben verlaufenden Kombinationen, der ersten und

Tabelle 2a.

Erste Tripletnebenserie.

λ_I	$\frac{1}{\lambda_I}$	$\frac{1}{\lambda_{II}} - \frac{1}{\lambda_I} = \nu_1$	$\frac{1}{\lambda_{II}}$	λ_{II}	$\frac{1}{\lambda_{III}} - \frac{1}{\lambda_{II}} = \nu_2$	$\frac{1}{\lambda_{III}}$	λ_{III}	Ordnung
3663,276	27290,31	4630,77	31921,08	3131,837	1767,37	33688,45	2967,521[1])	4
3662,878	27293,28	4630,77	31924,05	3131,546	1767,23	33691,28	2967,278	
3654,833	27253,39	4630,74	31984,13	3125,663			—	
3650,146				—			—	
3027,483	33021,31	4630,70	37652,01	2655,125			—	5
—			37672,50	53,682	1767,13	39439,63	2534,774	
23,470	33065,4	4630,67	37695,81	52,040			—	
21,499	33086,72			—			—	
—				—		42004,42	2379,990	6
—			40248,51	2483,829			—	
—			40266,47	2482,723	1767,27	42033,74	2378,336	
2804,462	35647,17	4630,86	40278,03	2482,010			—	
2803,478	35659,68			—			—	

Zweite Tripletnebenserie.

λ_I	$\frac{1}{\lambda_I}$	$\frac{1}{\lambda_{II}} - \frac{1}{\lambda_I} = \nu_1$	$\frac{1}{\lambda_{II}}$	λ_{II}	$\frac{1}{\lambda_{III}} - \frac{1}{\lambda_{II}} = \nu_2$	$\frac{1}{\lambda_{III}}$	λ_{III}	Ordnung
3341,478	29918,45	4630,70	34549,15	2893.596	1767,31	36316,46	2752,775	4
2925,406	34173,49	4630,61	38804,10	2576,291	1767,31	40571,41	2464,059	5
2759,704	36225,28	4630,64	40855,92	2446,899	1767,36	42623,28	2345,431	6

zweiten Kombination der ersten Nebenserie (s. S. 89 I N K I bzw. I N K II). Die erste Nebenserie wird berechnet nach der Formel

$$\frac{1}{\lambda} = (2, P) - (m, D)\ ^{2})$$

Für $m = 3, 4, \ldots$ erhalten wir die verschiedenen Ordnungen der Serie. Mit derselben Formel werden auch die beiden dicht neben der ersten Nebenserie verlaufenden Kombinationen berechnet. Die Konstanten sind dann andere. Wiedmann stellt eine gesetzmäßige Beziehung auf zwischen den Linien der ersten Nebenserie und den neben dieser verlaufenden Kombinationen einerseits und der ersten Tripletnebenserie andererseits, die ich in der folgenden Tabelle für meine Werte angebe. Die erste Kolonne enthält die Linien der ersten Nebenserie und ihrer Kombinationen, und zwar folgen jedesmal auf eine Linie der ersten Nebenserie die Linien der beiden Kombinationen von derselben Ordnung. In der letzten Kolonne stehen die Linien der ersten Tripletnebenserie, und zwar gegenüber der

[1]) Nehme ich statt 2967,521 die Linie 2967,589, so ergibt sich $\nu_2 = 1766{,}67$.

[2]) Über die Bedeutung der einzelnen Klammerausdrücke s. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **30.** 750.

dritten Ordnung der ersten Nebenserie und ihrer Kombinationen das Triplet der vierten Ordnung usw. In der Tripletnebenserie sind entsprechende Komponenten so zusammengefaßt, daß gegenüber den Linien der ersten Nebenserie die sich entsprechenden Komponenten mit den längsten Wellen, gegenüber der ersten Kombination der ersten Nebenserie die Komponenten mit den mittleren Wellen, und gegenüber der zweiten Kombination der ersten Nebenserie die Komponenten mit den kleinsten Wellen stehen. Wo keine drei entsprechenden Komponenten gemessen wurden, sind natürlich Lücken gelassen. In der zweiten und vierten Kolonne stehen die reziproken Werte der aufs Vakuum reduzierten Wellenlängen. In der dritten Kolonne sind die Schwingungsdifferenzen der sich, wie oben angegeben, gegenüberstehenden Linien gebildet.

Die Gesetzmäßigkeit kommt nun darin zum Ausdruck, daß eine Gruppe von drei Differenzen mit geringen Abweichungen wiederkehrt.

Tabelle 2b.

Ordnung $m =$	I. Nebenserie und ihre Kombinationen	$\frac{1}{\lambda_N}$	$\frac{1}{\lambda_{TN}} - \frac{1}{\lambda_N} = \nu$	$\frac{1}{\lambda_{TN}}$	I. Tripletnebenserie	Ordnung $m =$
3	5790,662	17264,48	10025,83	27290,31	3663,276	4
			14656,60	31921,08	3131,837	
			16423,97	33688,45	2967,521 [1]	
	5789,690	17267,38	10025,90	27293,28	3662,878	
			14656,67	31924,05	3131,546	
			16423,92	33691,28	2967,278	
	5769,600	17327,50	10025,89	27353,39	3654,833	
			14656,63	31984,13	3125,663	
			—	—	—	
4	4347,500	22995,39	10025,92	33021,31	3027,483	5
			14656,62	37652,01	2655,126	
			—	—	—	
	—	—	—	—	—	
	4339,233	23039,20	10025,94	53065,14	3023,470	
			14656,61	37695,81	2652,041	
5			—	—	—	6
	3906,399	25591,92	14656,59	40248,51	2483,829	
			—	—	—	
	—	—	—	—	—	
	3901,899	25621,43	10025,84	35647,27	2804,454	
			14656,57	40278,00	2482,010	
			—	—	—	

[1]) Nehme ich hier statt 2967,521 wieder die Linie 2967,589, so wird $\nu = 16423,27$.

Wie schon S. 97 bemerkt wurde, neige ich zu der Ansicht, daß die Linie 2967,589 nicht dem Triplet angehört. Dies zeigt auch die vorstehende Tabelle wieder.

Die Berechnung der in den Tabellen 2a und 2b angeführten Gesetzmäßigkeiten habe ich auch für die von Stiles angegebenen Werte durchgeführt. Es zeigte sich hierbei, daß die Schwingungsdifferenzen, in deren Konstanz die Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck kommt, in weiten Grenzen variierten. In Übereinstimmung mit den Ausführungen von S. 67/68 halte ich mich demnach für berechtigt, meinen Werten für die Wellenlängen der Linien die größere Genauigkeit zuzusprechen.

Wellenlängendifferenzen der Satelliten.

Neben den Hauptlinien habe ich auch eine Reihe von Satelliten gemessen. In der Tabelle 3 gebe ich ihre Wellenlängendifferenzen gegen die Hauptlinie an. Zum Vergleich führe ich hauptsächlich die Resultate von Wendt an. Neu gefunden habe ich zwei Satelliten von 2893, die von Wendt allerdings schon berechnet wurden.

Bei 4358 habe ich vier Komponenten gemessen, nämlich —0,158; —0,100; +0,103; +0,181. Die einzelnen Komponenten waren jedoch schon unscharf, so daß ich hierfür auf die genaueren Untersuchungen von Lunelund und Nagaoka und Takamine verweise. Bei der grünen und den gelben Linien konnte ich keine Satelliten messen, weil die Linien bei der von mir benutzten Stromstärke zu verschwommen waren (s. S. 61 u. 65). Die grüne Linie selbst konnte ich genau messen auf nicht präparierten Platten in erster Ordnung.

Verunreinigungen habe ich in der Vakuumlampe nicht feststellen können; im Funken fand ich drei Calciumlinien und auffallenderweise nur eine Luftlinie, deren Wellenlängen sind:

Calcium:	3933,671	Luft:	3995,14* N
	68,475		
	4318,640		

Außerdem habe ich im Funken einige Cyanbanden gemessen, die mit den in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. 6, angegebenen übereinstimmen.



Tabelle 3.

λ der Hauptl. Cardaun	Cardaun		Wendt		Andere Beobachter	
—	−0,051	1	−0,06	berechnet		
2893,586	—		—			
—	+0,049	1u	+0,08			
[2967,521][1])	−0,068	1	−0,062	2		
2967,589	—		—			
3021,499	—		—			
—	+0,042	1/2	—			
—	+0,082	4	−0,077	4		
3125,663	—		—			
—	−0,062	3	+0,066	4		
—	−0,184	1	—			
—	−0,086	3	−0,076	2		
—	—		−0,048	? 1		
3131,546	—		—			
—	—		+0,049	2		
3131,837	—		—			
—	+0,070	1	Kein meßbarer Trabant			
—	+0,239	1/2				
—	—		Je 4 Trab. von kleinerer u. größerer Wellenlänge			
3341,478	—					
—	—					
—	−0,415	1	—			
—	−0,292	2	—			
—	−0,140	2u	—		Janicki (Plattenspektroskop)	
—	—		−0,060	4	−0,040	4
3650,146	—		—			
—	—		+0,111	3	+0,097	4
—	+0,132	3	—			
—	[+0,189	?]	—			
—	+0,288	2	—			
—	+0,658	1u	—			
—	+1,037	1	—			
—	−0,413	1/2	—			
—	−0,287	1	—			
—	−0,095	3	−0,099	3	−0,092	2
—	—		−0,072	2	−0,065	1
3654,833	—		—			
—	+0,080	2	+0,074	3	+0,067	2
—	—		+0,108	1		
—	+0,189	1/2	+0,176	1		
	+0,273	1	—			

[1]) Vgl. die Bemerkungen S. 97 u. 100 und die Tabellen 2a und 2b.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

λ der Hauptl. Cardaun	Cardaun		Wendt		Andere Beobachter			
					Lunelund (Echelon)		Nagaoka u. Takamino (Echelon)	Gekreuzte Platten
—	—		− 0,104	1				
—	−0,092	1u	− 0,077	1				
—	—		− 0,026	1 ?				
3662,878	—		—					
—	Die Hauptlinie erscheint nach Rot unscharf		+ 0,053	2				
—			+ 0,109	1/2				
—	−0,134	1	—					
—	−0,097	2	− 0,096	2				
3663,276	—		—					
—	—		+ 0,114	2				
—	+0,182	1	—					
—	+0,284	1u	—					
—	−0,387	1	3 schwache Linien 1/2					
—	−0,339	2						
—	−0,277	1/2						
—	−0,224	1/2	− 0,225	1				
—	−0,176	1	− 0,170	2				
—	−0,111	3	− 0,117	4	−0,112	3	−0,118	−0,114
—	−0,058	8	− 0,061	8	−0,054	8	−0,063	−0,060
—	—		—		—		−0,049	−0,046
—	—		—		—		−0,013	−0,012
4046,563	—		—		—		—	—
—	+0,060	4	+ 0,066	4	+0,067	5	+0,060	+0,059
—	+0,119	6	+ 0,125	6	+0,126	6	+0,117	+0,117
—	+0,201	1 1/2	+ 0,227	1				
—	+0,269	2	+ 0,282	1				
—	+0,311	1	2 schwache Linien 1/2					
—	+0,374	1						
—	3 schw. Linien 1/2		+ 0,464	1				
—			+ 0,523	1				
—			+ 0,584	1				
—			+ 0,635	1				
—	+0,729	1 1/2	—					

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser, auch an dieser Stelle für die gütige Anregung und Förderung bei der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

(1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, II u. V.

(2) H. Stiles, A determination of wave-lengths for the arc and spark spectrum of mercury. Astr. Journal I. 48. 1909.

(3) T. Royds, Further experiments on the constitution of the electric spark. Velocity of the metallic vapour. Phil. Mag. (6) **19.** 285. 1910. Ausführlicher: Phil. Trans. A **208.** 333. 1908.

(4) H. Stansfield, Satellites of green line of mercury. Nat. **77.** 581. 1908.

(5) A. Perot, Sur le renversement de la radiation verte émise par l'arc au mercure dans le vide. C. R. **148.** 404. 1909.

(6) A. Perot, Sur la luminescence de l'arc au mercure dans le vide. Journ. de physique, V. Serie. **1.** 609. 1911.

(7) O. v. Baeyer u. E. Gehrcke, Über den Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern. Ann. d. Phys. (4) **29.** 941. 1909.

(8) J. M. Eder und E. Valenta, Wiener Ber. **119.** IIa. 519. 1910. Langwellige Bogenlinien.

(9) H. G. Gale u. H. B. Lemon, The analysis of the principal mercury lines by a diffraction grating and a comparison with the results by other methods. Astrophys. Journ. **31.** 78. 1910.

(10) P. Gmelin, Über das Verhalten der Quecksilberlinie 5789,88 im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **11.** 1193. 1910.

(11) P. Gmelin, Eindeutige Bestimmung von Wellenlängendifferenzen im Michelsonschen Stufenspektroskop. Ann. d. Phys. **33.** 17. 1910.

(12) F. Paschen, Zur Kenntnis ultraroter Linienspektra. Ann. d. Phys. (4) **33.** 717. 1910.

(13) H. Nagaoka, Satellites of yellow and green lines of mercury. Nat. **77.** 581. 1908.

(14) H. Nagaoka, Longitudinaler und transversaler Zeemaneffekt an den Quecksilberlinien 5461 und 5769. Phys. Zeitschr. **11.** 789. 1910.

(15) G. F. Hull, On the apparent periodicity in the spacing of the satellites of some of the mercury lines. Astrophys. Journ. **32.** 226. 1910.

(16) P. Eversheim, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 148. 1910.

(17) L. Grebe, Die Strahlung der Quecksilberlinien. Phys. Zeitschr. **11.** 1121. 1910.

(18) L. Grebe, Die Strahlung der Quecksilberbogenlampe. Ann. d. Phys. (4) **36.** 834. 1911.

(19) H. Lunelund, Über die Struktur einiger Spektrallinien und ihren Zeemaneffekt in schwachen Feldern. Ann. d. Phys. (4) **34.** 505. 1911.

(20) H. Rubens u. O. v. Baeyer, Berl. Akad. Ber. 1911. (1) S. 339. Lange Wellen.

(21) F. Paschen, Über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber. Ann. d. Phys. (4) **30.** 746. 1909.

(22) F. Paschen, Über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber. Ann. d. Phys. (4) **35.** 860. 1911.

(23) G. Wendt, Untersuchungen an Quecksilberlinien. Dissert. Tübingen 1911.

(24) J. H. Pollok, On the vacuum tube spectra of the vapours of some metals and metallic chlorides. Proc. Roy. Soc. Dublin (2) **13.** 202. 1912.

(25) H. Buisson u. Ch. Fabry, Sur la mesure des intensités des diverses radiations d'un rayonnement complexe. C. R. **152.** 1838. 1911 und C. R. **153.** 93. 1911.

(26) G. Wiedmann, Über die Linienspektra von Quecksilber, Cadmium und Zink. Ann. d. Phys. **38.** 1041. 1912.

(27) H. Hughes, On the ultra-violet light from the mercury arc. Phil. Mag. **6.** ser. 21. 393. 1911.

(28) M. Glagoleff, Zur Frage nach dem feinsten Bau der Quecksilberlinien. Beibl. **35.** 536. 1911.

(29) C. Mc. Lennan and E. N. Macallum, On the resolution of the spectral lines of mercury. Physical Review **32.** 342. 1911.

(30) C. Mc. Lennan, Proc. Roy. Soc. p. 256 u. 269. 1912.

(31) A. Tian, Sur les radiations, qui decompossent l'eau, et sur le spectre ultraviolet extrême de l'arc au mercure. C. R. **152.** 1483. 1911.

(32) G. Meslin, Etude sur la structure des raies spectrales à l'aide d'appareils à grande dispersion. Ann. chim. et phys. (8) **39.** 87. 1911.

(33) L. Janicki, Über die Struktur der Quecksilberlinien 5461 A.-E. Ann. d. Phys. (4) **39.** 439. 1912.

(34) H. Lehmann, Ultrarote Emissionsspektra. Ann. d. Phys. (4) **39.** 53. 1912.

(35) M. Risco, Die Assymmetrie der Zeemanschen Triplets. Phys. Zeitschr. **13.** 137. 1912.

(36) H. Nagaoka und T. Takamine, The constitution of mercury lines. Examined by an echelon grating and a Lummer-Gehrcke plate. Proc. Phys. Soc. London. 15, I, Dezember 1912.

(37) H. Nagaoka and T. Takamine, Measurements of the relative intensities of the green line of mercury and its satellites. The Tôkyô Mathem.-Phys. Soc. **7.** Ser. 2.

(38) P. E. Dhein, Messungen am Funkenspektrum des Palladiums. Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 322. 1912.

(39) O. Holtz, Dissertation. Bonn 1913.



Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1914. Heft 4.

Über das photographische Verhalten des stickstoffwasserstoffsauren Silbers.

Von

Dr. phil. Dr.-Ing. Julius Bekk, Berlin.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Einleitung.

Die große Analogie, welche zwischen der Stickwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure insbesondere bezüglich deren Silbersalzen besteht, veranlaßte mich, einen Vergleich auch bezüglich der photographischen Eigenschaften beider Verbindungen zu stellen. Während das Chlorsilber einen großen Teil der photographischen Praxis beherrscht, jedenfalls zu den photochemisch und photographisch am meisten erforschten Substanzen gehört, lagen in dieser Richtung vom stickwasserstoffsauren Silber oder Silberazid nur wenig Belege vor. Die Arbeiten von L. Wöhler, der sich zuerst mit der Lichtempfindlichkeit des Silberazids, wie überhaupt der Azide befaßte (Zeitschrift für Angewandte Chemie, Jahrgang 24, S. 2097—2098 und Chemiker-Zeitung 1911, S. 1096) und desselben Forschers gemeinschaftlich mit W. Krupko (Berichte 1913, S. 2045), von denen letztere Arbeit bereits nach Beginn vorliegender Studie erschien, behandeln dieses Thema lediglich vom photochemischen Standpunkt, allerdings mit Bezug auf die photographischen Theorien, jedoch lagen praktische photographische Versuche in dieser Richtung, soweit ich ermitteln konnte, keineswegs vor.

Vorliegende Arbeit, welche das zu behandelnde Gebiet natürlich nicht erschöpft, soll die Grundzüge des photographischen Verhaltens des Silberazids feststellen mit Bezugnahme der praktischen Verwertbarkeit.

Herstellung und Eigenschaften von Silberazid-Gelatine-Entwicklungsemulsionen.

Der Typ einer Gelatine-Entwicklungsemulsion enthält außer der wäßrigen Gelatine lediglich das in Wasser unlösliche Silber-



salz, welches die Lichtempfindlichkeit der Emulsion bedingt. Demgemäß wird eine solche dargestellt durch Fällung einer Lösung überschüssiger Alkali- oder anderer Salze in geschmolzener wäßriger Gelatine mit unzureichenden Mengen Silbernitrat, erstarren lassen, Zerkleinern der Gelatine und Auswaschen der überschüssigen wasserlöslichen Salze.

Bei der Darstellung der Silberazidemulsionen hielt ich mich an die Vorschriften, welche J. M. Eder in seinem „Ausführlichen Handbuch der Photographie" angibt, mit jenen Änderungen, die einerseits durch die Verschiedenheit der angewandten Materialien, andererseits durch die Zweckmäßigkeit bei den veränderten Reaktionsbedingungen geboten erschienen. Bei der Angabe der Rezepte, deren ich mich bediente, werde ich deshalb in der Fußnote stets auf die Original-Ederschen Vorschriften Bezug nehmen.

Zur Darstellung der Normal-Entwicklungsemulsion bediente ich mich folgender Vorschrift:[1])

13 g Gelatine (Stoeßsche Gelatine Nr. 7714, mittelhart) wurden durch Erwärmen in 150 ccm destilliertem Wasser gelöst, zu dieser Lösung 5,6 g umkristallisiertes stickstoffwasserstoffsaures Natrium (Kahlbaum) hinzugefügt und zu dieser etwa 40° warmen Lösung bei rotem Licht und unter ständigem heftigen Schütteln eine Lösung von 10 g Silbernitrat in 17 ccm destilliertem Wasser hinzugefügt. Nun wurde die Emulsion in einer Schale erstarren gelassen, hierauf vermittels Pressen durch ein „Coliertuch" zerkleinert und im fließenden Leitungswasser 4 Stunden lang gewaschen. Da sich gegen diese Anordnung einwenden ließe, daß das Silberazid in der Gelatine sich durch Wechselwirkung mit den im Leitungswasser befindlichen gelösten Chloriden zum Teil in Chlorsilber umwandelt, habe ich die Emulsionen, mit denen ich die Versuche bezüglich Licht- und Farbenempfindlichkeit anstellte, durch Waschen in 10 mal gewechseltem destillierten Wasser je eine Stunde lang (resp. einmal über Nacht) gereinigt. Nun wurde die Emulsion geschmolzen und unter Druck durch Leder filtriert.

Hierauf wurden sorgfältig gereinigte Glasplatten mit dieser Emulsion begossen und die Gelatine auf denselben trocknen gelassen.

Mit Hilfe dieser Platten konnte ich nun folgende Eigenschaften der Silberazid-Gelatine-Emulsion feststellen:

1. Bei Aufsicht ist die Farbe rein weiß, bei der Durchsicht bräunlich rot;

2. die Durchsichtigkeit ist größer als bei der analog hergestellten Chlorsilbergelatineplatte.

3. Unempfindlichkeit gegen Schlag und Erhitzen.

Silberazid ist in reiner Form eine äußerst explosive Substanz, sowohl gegen Schlag als Temperaturerhöhung empfindlich. Bezüglich der von mir dargestellten getrockneten Emulsionen konnte ich feststellen, daß dieselben gegen Schlag vollkommen unempfindlich sind. Reines Silberazid explodiert nach Wöhler (Berichte 1913, S. 2050) bei 300° und zersetzt sich allmählich beim Kochen der wäßrigen Suspension im Dunkeln zu Silber und Stickstoff. (Berichte 1913, S. 2048.) Letzteres ist auch bei den Emulsionen der Fall; beim Verbrennen von mit Emulsion bestrichenen Papierstreifen konnte ich dagegen nur ein leises Knistern wahrnehmen. Explosiv sind lediglich die weiter unten beschriebenen großkristallinischen Emulsionen.

4. Reduzierbarkeit durch Entwickler.

Diese ist bedeutend größer als bei Chlor- und Bromsilber. Aus diesem Grunde habe ich später in der oben verwendeten Vorschrift den Gelatinegehalt vermehrt, so daß an Stelle der angegebenen 13 g Gelatine in 150 ccm Wasser später 20 g Gelatine in 200 ccm Wasser verwendet worden sind, da Gelatine als Schutzkolloid die Reduktion verlangsamt. Doch konnte hierdurch die Reduzierbarkeit des Silberazids kaum merklich verringert werden.

5. Das Silberazid ist in Fixiernatronlösungen sehr leicht löslich.

6. Als besonders bemerkenswert und grundlegend in photochemischer Beziehung wurde festgestellt, daß auf diesen Platten durch Lichtwirkung, welche zur direkten Schwärzung noch keineswegs ausreichte, ein latentes und entwickelbares Bild entsteht, indem durch Belichtung unter einem photographischen Diapositiv und darauf folgendes Behandeln mit entsprechend verdünnten Entwicklerlösungen (siehe Punkt 4) das Negativ des Bildes erschien.

7. Die Emulsion haftet nach Aufquellen derselben in den Bädern und Waschwässern nur wenig an den Glasplatten, weshalb eine Vorpräparation der peinlichst gereinigten Glasplatten durch Begießen derselben mit ganz verdünnter Wasserglaslösung (3 Tropfen dicke Wasserglaslösung auf ca. 50 ccm Wasser), Abgießen und Trocknen vorgenommen wurde. Auf derartig vorpräparierten Glasplatten haftet die Emulsion stets in ausgezeichneter Weise. Auf

barytiertem Rohpapier dagegen haftet dieselbe auch ohne Vorpräparation gut.

Bezüglich der Momente, welche für die Verwendbarkeit des Silberazids in der photographischen Praxis für Entwicklungsverfahren ausschlaggebend sind, seien in Vorbehalt der später beschriebenen genaueren Versuche schon an dieser Stelle folgende zwei auffällige Erscheinungen desselben hervorgehoben.

1. Die trotz des großen chemischen Energieinhalts geringe Lichtempfindlichkeit desselben gegen latente Lichteindrücke, welche schätzungsweise 50 mal geringer als die von Chlorsilber-Gelatine-Emulsionen analoger Herstellungsweise war.

2. Die äußerst starken Schleiererscheinungen, welche beim Entwicklungsprozeß auftreten.

Die Ursache letzterer Erscheinung dürfte in folgenden zwei Tatsachen zu suchen sein:

1. Die an und für sich größere Reduzierbarkeit und Zersetzlichkeit des Silberazids, dem durch Anwendung von Entwicklern mit nur geringer Reduktionskraft entgegenzuwirken wäre. (Siehe Entwicklungsversuche.)

2. Die außerordentliche Kleinheit der Silberazidkörner, die infolge der großen Oberfläche an Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Entwickler stark gewinnen. Ein annäherndes Maß für die Größe der Körnung gaben die mikroskopischen Untersuchungen. Bei 1000 facher Vergrößerung konnte man eine Körnung lediglich beim Bewegen des Präparates wahrnehmen: ein Schwarm mathematischer Pünktchen. Falls wir den Durchmesser eines derartigen Körnchens selbst mit 0,1 mm schätzen, so ergibt sich die annähernde Größe der Körnchen zu 0,0001 mm im Durchmesser. Doch glaube ich kaum fehlzugehen mit der Annahme, daß ein Teil des Silberazids nicht in Körner-, sondern in kolloidaler Form in den Emulsionen vorhanden ist.

Um nun einerseits die Korngröße des Silberazids in den Emulsionen zu erhöhen, andererseits eine Gleichmäßigkeit der Körner unter sich zu erzielen, was einerseits die größere Lichtempfindlichkeit der Emulsion, andererseits die Schleierlosigkeit derselben bewirken sollte, stellte ich folgende Versuche an:

1. Einfaches Reifenlassen der Emulsion durch 10 mal wiederholtes Umschmelzen und Aufbewahren für die Dauer einer Woche; ich nenne dies: „Emulsion II“. (Die ursprüngliche Emulsion soll als „Emulsion I“ bezeichnet werden.)

2. Derselbe Reifungsvorgang wurde wiederholt nach Auflösen von etwa 1 % Natriumazid in der Emulsion; dieselbe wurde vor dem Gießen auf Platten nochmals zerkleinert und gewaschen; ich bezeichne sie als „Emulsion III“.

3. Zugabe von ca. 5 % konzentriertem wäßrigen Ammoniak und Erhalten der Emulsion $^1/_4$ Stunde lang im Schmelzen: „Emulsion IV“.

4. Derselbe Vorgang statt Ammoniak Alkoholzusatz: „Emulsion V“.

5. Aufbewahren der zerkleinerten Emulsion zwei Monate lang unter Alkohol: „Emulsion VI“.

6. Zugabe von kleinen Mengen reduzierender Substanzen, speziell Gallussäure zur Emulsion, lediglich zum Zwecke der Empfindlichkeitssteigerung, hatte die Zersetzung der Emulsion unter Schwärzung zur Folge.

Die mikroskopische Untersuchung all dieser Emulsionen hat keinerlei Unterschiede von den Ergebnissen der Untersuchung der ursprünglichen „Emulsion I“ ergeben; die geringfügigen Unterschiede im Verhalten gegenüber Entwicklern werden bei den Entwicklungsversuchen erwähnt werden. Doch ergaben die Messungen der Licht- und Farbenempfindlichkeit dieser Emulsionen bemerkenswerte Unterschiede (siehe später).

Interessante Ergebnisse zeitigten die Versuche, welche das Verhalten von Silberazidemulsionen gegenüber Ammoniak ermitteln sollten. Der Versuch, Emulsionen nach der Silberoxydammoniakmethode herzustellen, nach jenem Verfahren, das sich von dem oben für „Emulsion I“ angegebenen lediglich dadurch unterscheidet, daß die verwendete Silbernitratlösung zuerst tropfenweise so lange mit konzentriert wäßrigem Ammoniak versetzt wird, bis sich der zunächst entstandene Niederschlag wieder klar auflöst, scheiterten am Verhalten der ursprünglich ganz normal aussehenden Emulsion gegen Wasser. Die erstarrte zerkleinerte Emulsion wurde nämlich beim Waschen immer durchsichtiger, während das Waschwasser (Leitungswasser) trübe abfloß; die zum Schluß fast ganz durchsichtige Emulsion war selbstverständlich unbrauchbar. Beim Waschen der zerkleinerten Emulsion mit destilliertem Wasser wurde dieselbe auch fast durchsichtig, das Waschwasser, das an und für sich klar war, trübte sich bei Zusatz von Kochsalzlösung. Es handelt sich demnach um eine Herauslösung der Silberazidkörner aus der Gelatine durch Wasser, wobei die enorme Lösungsfähigkeit des

Ammoniaks für Silberazid (intermittierend?) eine Rolle spielen dürfte. Eine genauere Untersuchung dieser Erscheinung lag nicht in dem Rahmen vorliegender Studie.

Die große Lösungskraft des Ammoniaks gegen Silberazid zeigte sich auch beim Räuchern der fertigen, mit Silberazid-Gelatine-Emulsion überzogenen Platten mit Ammoniakdämpfen. In der kürzesten Zeit wurde hierbei die Emulsion klar durchsichtig, trübte sich aber in der Luft infolge Wegdampfens von Ammoniak unter Ausscheidung ziemlich großer Körner von Silberazid (oder des Ammoniak-Additionsproduktes desselben?). Keineswegs zeigte aber die Platte nun ein gleichmäßiges Aussehen: die großen Körner lagen vielmehr zerstreut und ungleichmäßig an der Oberfläche verteilt. Dieser Versuch veranlaßte mich, eine größere Menge Emulsion durch Zusatz von Ammoniak vollständig zu klären; mit dieser Gelatinelösung wurden nun teils Platten gegossen, teils wurde dieselbe in flachen Schalen im Exsikkator über verdünnte Schwefelsäure gelagert.

Die Platten zeigten nach dem Verdunsten des Ammoniaks genau dasselbe Aussehen wie die mit Ammoniak geräucherten Platten; Abbildung 1 (siehe Tafel I) zeigt eine mikroskopische Aufnahme einer solchen Platte von 56facher Vergrößerung.

Die in flachen Schalen über verdünnter Schwefelsäure aufbewahrte Gelatinelösung (dicke Schichten) schied, vornehmlich an der Oberfläche, infolge langsamer Verdunstung von Ammoniak große weiße, kreisrunde Kristallaggregate aus. Abbildung 2 zeigt eine mikroskopische Aufnahme einer Schicht dieses Präparates vor der Belichtung in 43facher Vergrößerung. Diese großen Kristallaggregate zeigten bei der Belichtung und Beobachtung unter dem Mikroskop ganz eigenartige Erscheinungen. Sie zeigten eine ziemlich große Lichtempfindlichkeit; Belichtung verursachte eine durchgreifende Schwärzung, und zwar waren bei den verschiedenen Präparaten während der Dauer der Belichtung verschiedene Erscheinungen zu beobachten.

Einzelne Präparate, wie das unbelichtete, welches in Abbildung 2 dargestellt ist, zeigten eine vom Kerne ausgehende Schwärzung; in der kürzesten Zeit bildet sich im Mittelpunkt der Körner ein schwarzer Kern, welcher ähnlich wie ein in übersättigter Lösung wachsendes Kristallaggregat nach der Peripherie des Kornes wuchs, bis er bei durchgreifender Belichtung sich auf das ganze Korn erstreckte. Abbildung 3 zeigt ein solches Korn im Stadium der

unvollständigen Schwärzung (die weiße Stelle in der Mitte des geschwärzten Kornes dürfte auf Reflexerscheinungen zurückzuführen sein, da bei der direkten Beobachtung des Präparates unter dem Mikroskop bei auffallendem Licht keine derartige Erscheinung festzustellen war). Abbildung 4 zeigt das Stadium nach durchgreifender Belichtung (beide in 43 facher Vergrößerung). Hier sei auch bemerkt, daß der Unterschied zwischen dem geschwärzten und ungeschwärzten Teil tatsächlich ein unvergleichlich stärkerer ist als dies bei den mit durchfallendem Licht erzeugten Mikroaufnahmen, z. B. bei Abbildung 3, erscheint. Außer diesen kreisrunden Kristallaggregaten waren aber noch einzeln gut ausgebildete Kristalle von Würfel- und Oktaederform, sowie deren Kombinationen zu beobachten, wie eine solche auf Abbildung 6 dargestellt ist, welche Kristalle bei dem Schwärzungsprozeß keinerlei Inhomogenität aufwiesen. Dieselben schienen auch lichtempfindlicher als die runden Aggregate zu sein. Zu bemerken wäre noch, daß selbst nach ausgiebiger Belichtung letztere zunächst an den Randpartien heller als in der Mitte, und erst nach ganz durchgreifender Belichtung gleichmäßig schwarz erscheinen. Die Farbenskala, welche die Körner während der Belichtung durchgehen, besteht aus reinweiß-hellviolett-dunkelviolett-schwarz. Chemisch verhalten sich die Körner während der verschiedenen Stadien der Belichtung wie folgt:

1. Verdünnte Säuren scheinen keinerlei Wirkung auszuüben.

2. Fixiernatronlösung, sowie verdünntes Ammoniak lösen ungeschwärzte Teile, nicht die geschwärzten.

3. Die geschwärzten Partikelchen geben, an einer Nadel in die Bunsenflamme gehalten, (anscheinend) nur die Schmelzerscheinung zu einem weißen Metallregulus; die ungeschwärzten Teile, sowie die schwachvioletten einzelnen Kristalle detonieren dagegen hierbei heftig, ebenfalls unter Zurücklassung eines Metallregulus.

4. Die Analyse der vollständig unbelichteten Körner verlief wie folgt:

Von anhaftender Gelatine durch Waschen mit heißem Wasser befreite Körner wurden im Vakuum getrocknet, gewogen: 0,0713 g; dann in wäßrigem Ammoniak gelöst und durch eine konzentrierte Jodkalilösung gefällt; erhalten: 0,1109 g Jodsilber, entsprechend 0,0509 g, d. h. 71,38 % Silber. Es scheint sich somit um reines stickwasserstoffsaures Silber (72 % Silber) zu handeln, falls wir die Annahme machen, daß beim Waschen mit warmem Wasser keine Zersetzung der ursprünglichen Körnersubstanz eingetreten ist.

Bei anderen Präparaten, bei denen das Auskristallisieren der Körner ausnahmsweise nicht an der Oberfläche, sondern im Innern der Gelatinemasse erfolgte, waren dieselben Erscheinungen wie oben beschrieben zu beobachten, komplizierter dadurch, daß das Entweichen eines, wohl bei dem — durch Belichtung bewirkten — Spaltungsprozeß entstehenden Gases zu beobachten war. Unter dem Mikroskop war das Hinausschießen kleiner Bläschen aus den Körnern direkt zu sehen, deren Anzahl während der Dauer der Belichtung ständig zunahm. Abbildung 5 zeigt die Aufnahme eines solchen Kornes vor, Abbildung 6 nach der Belichtung, beide in 43 facher Vergrößerung.

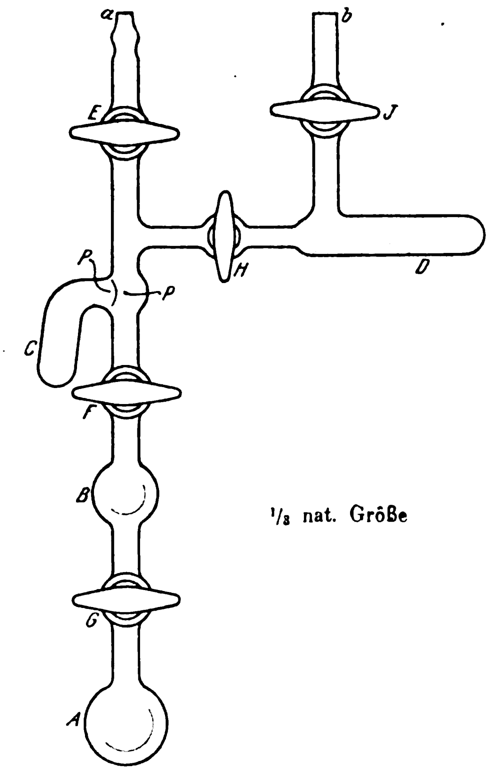
Die Versuche zur Identifizierung der entweichenden Gase, die in der Gelatine eingebettet lagerten, waren folgende:

Säuren scheinen keinerlei bemerkbare Veränderung der Gasblasen hervorzurufen. Somit scheint sich die Annahme, es handelte sich um Ammoniak, das zunächst an Silberazid gebunden, bei der Belichtung frei wird und ein ammoniakärmeres Additionsprodukt oder Silberazid selbst zurückläßt, nicht zu bestätigen.

Dann kann es sich aber lediglich um Stickstoff selbst handeln, dessen Auftreten bei der Belichtung von Silberazid bereits L. Wöhler[2]) bewies. Um es auch in diesem Falle zu identifizieren, gebrauchte ich folgende Versuchsanordnung:

Der auf nachstehender Skizze abgebildete Apparat wurde durch einen langen Kapillartrichter, welcher durch die Bohrungen der Hähne *E F G* gesteckt wurde, in *A* etwa zur Hälfte mit einer Probe der Gelatine, die reich an auskristallisierten Körnern war, beschickt (bei rotem Licht), hierauf der ganze Apparat bei *a* langsam evakuiert bis auf einen Druck von 15 mm (= Wasserdampftension bei der Versuchstemperatur 18°). Das Evakuieren mußte infolge Schäumens der flüssig gehaltenen Gelatine ganz langsam vor sich gehen. Nach längerem Erhalten des Apparates unter 15 mm Quecksilberdruck und nachdem man die vollständige Verdrängung der im Apparat und Gelatine enthaltenen Luft durch Wasserdampf annehmen konnte, wurde Hahn *G* geschlossen. Erst jetzt wurde der Inhalt von *A* der Einwirkung des Lichtes freigegeben. Gleichzeitig wurde *B* mit verdünnter Schwefelsäure, *C* mit konzentrierter, auf Stickstofffreiheit geprüfter Kalilauge, *D* dagegen mit reinem, ebenfalls stickstofffreiem Bleisuperoxyd[3]) beschickt, hierauf der ganze Apparat wie oben beschrieben evakuiert. Der ganze Apparat stand nun ca. 6 Stunden in intensivstem Sonnenlicht, so, daß eine

weitgehende Zersetzung der Silberazidkörner anzunehmen war. Nach Verlauf dieser Zeit wurde bei geschlossenem Hahn F Hahn G geöffnet, so daß die Schwefelsäure aus B alles in Freiheit gesetzte Ammoniak aus der zunächst geschmolzenen Gelatine binden konnte. Nach einiger Zeit wurde nun Hahn F wieder geöffnet und bei geöffnetem Hahn H der Inhalt von D mittels eines Bunsenbrenners solange erhitzt, bis nach stärkerem Erhitzen einer Stelle



$^1/_3$ nat. Größe

von D eine kleine Ausbauchung dortselbst entstand, d. h. bis der Sauerstoffdruck im Innern eine Atmosphäre überstieg. Nun wurden nach Schließen der Hähne F und H zwischen den beiden Platinelektroden PP die Entladungsfunken eines kleinen durch zwei kleine Akkumulatoren gespeisten Induktors 10 Minuten lang springen gelassen. Der Inhalt von C gab hierauf, mit Eisenvitriol und konzentrierter Schwefelsäure versetzt, eine deutliche Braunfärbung zum Zeichen der Anwesenheit von Salpetersäure.

Derselbe Versuch wurde nun mit einer weiteren Portion derselben Gelatine wiederholt, die bei dem ersten Versuch angewendet

wurde. Ebenso wurden dieselben Versuchsbedingungen aufs peinlichste eingehalten, mit dem Unterschied, daß eine Einwirkung des Lichts durch Umhüllen des unteren Teils des Apparates ausgeschaltet wurde: die Probe auf Salpetersäure verlief negativ.

Entwicklungsversuche.

Wie oben bereits erwähnt, bedarf Silberazid zur Sichtbarmachung der latenten Lichteindrücke bedeutend schwächerer Entwickler, als dies beim Chlor- und Bromsilber der Fall ist. Ein Entwicklungsvermögen an und für sich konnte bei sämtlichen gebräuchlichen Entwicklern festgestellt werden, nur ist die Wirkungsweise eine unvergleichlich stärkere. Dazu kam die große Neigung der Silberazidemulsionen zur Schleierbildung, über deren Ursachen bereits oben die Rede war, derartig, daß die Reduktionskraft von Entwicklern, deren Wirksamkeit durch Verzögerer annähernd aufgehoben wurde, noch hinreichte, um ausgiebige Schleierbildung besonders von gelber Farbe zu veranlassen. Diese auffällige Erscheinung erklärt sich ungezwungen durch die Annahme, daß ein Teil des Silberazids in der Emulsion in kolloidaler Form vorhanden ist; das kolloidale Silberazid ist nun einerseits sehr unempfindlich gegen Lichteindrücke, andererseits infolge der großen Angriffsfläche gegenüber der chemischen Wirkung der Entwicklerlösungen sehr reaktionsfähig.

Tatsächlich zeigten besonders die ungereiften Emulsionen I, IV und V diese große Neigung zur Schleierbildung, während die gereiften Emulsionen II, III und VI sich in dieser Beziehung viel vorteilhafter verhielten. Auch geht das Wachsen der Schleierfreiheit, wie unten näher beschrieben wird, mit dem Wachstum der Empfindlichkeit Hand in Hand, umgekehrt also, wie dies bei Bromsilberemulsionen der Fall ist, eine Tatsache, welche obige Annahme wirkungsvoll unterstützt.

Als immerhin brauchbare Entwickler ermittelte ich in langwierigen Versuchen folgende zwei Lösungen:

1. 5 prozentige wäßrige Pyrogallollösung.
2. Verdünnte Hydrochinonlösungen mit etwa 5 % zugesetztem Natriumbicarbonat.

Es wurden ferner folgende Entwicklersubstanzen untersucht:

Zu starke Reduktionskraft besaßen selbst in äußerst verdünnten und abgeschwächten Lösungen: Rodinal, Glycin, Amidol, Metol, Eiconogen, insbesondere aber die sogenannten organischen Ent-

wickler, Eisencitrat-, Oxalat-, Acetat-Entwickler. Ebenso Lösungen von Mercuronitrat; unbrauchbar waren ferner in der normalen Zusammensetzung, jedoch stark verdünnt, die Hydrochinon-, Brenzkatechin- und Pyrogallolentwickler, ferner Gallussäure in alkalischer Lösung.

Ein viel zu langsames Entwicklungsvermögen resp. keine Wirksamkeit hatten: Hydrochinon in neutral-alkoholischer Lösung, Pyrogallol mit Säurezusatz, Gallussäurelösungen neutral, sowie mit Zusatz kleiner Mengen von Natriumbicarbonat, Hydroxylamin in saurer Lösung, Eisenvitriollösung, Brenzkatechin in neutraler Lösung, sowie unter Zusatz von Natriumbicarbonat.

Die Versuchsplatten bei den nun folgenden Versuchen zur Bestimmung der Licht- und Farbenempfindlichkeit habe ich mit einer 5 prozentigen Pyrogallollösung entwickelt.

Bestimmung der Licht- und Farbenempfindlichkeit der Silberazid-Gelatine-Emulsionen.

Ein Orientierungsversuch, welchen ich zum Vergleich der Silberazidemulsion mit ungereifter Bromsilberemulsion bezüglich Lichtempfindlichkeit im Vogelschen Röhrenphotometer anstellte, ergab eine etwa 200 mal größere Unempfindlichkeit meiner gereiften Silberazidemulsion gegen latenten Lichteindruck.

Diese große Unempfindlichkeit macht eine genaue Bestimmung der Lichtempfindlichkeit in einwandsfreier Weise unmöglich, sei es denn unter Einhaltung von besonderen, in der praktischen Photographie bisher unbenutzten Bedingungen.

Gleichzeitig macht diese große Unempfindlichkeit bedauerlicherweise auch das Arbeiten im Spektralphotometer aussichtslos.

Ich mußte mich daher mit einer Methode begnügen, welche, obzwar infolge ihrer Einfachheit sehr verbreitet, jedoch an Exaktheit der Resultate nicht jene Genauigkeit aufweist, welche zur scharfen Charakterisierung neuer Methoden erwünscht ist. Es handelt sich nämlich um die Messungen der Licht- und Farbenempfindlichkeit mittels Chapman-Jones' Sensitometer, dessen Brauchbarkeit selbst durch die extreme Unempfindlichkeit der zu prüfenden Platten unbeeinflußt bleibt.

Während die Sensitometerskala dieses Instrumentes für hinreichend genau gilt, habe ich die farbigen Felder desselben spektralanalytisch mit nachstehendem Resultat untersucht.

Es ergaben sich als Durchlässigkeitgebiete

für 1[4])	die Spektralzone	von	—	— 0,54	μ
„ 2	„	„	0,59	— 0,50	μ
„ 3	„	„	0,53	— 0,46	μ
„ 4	„	„	0,49	— —	μ
„ 6	„	„	0,475	— —	μ
„ 7	„	„	0,55	— 0,46	μ
„ 8	„	„	0,63	— 0,54	μ
„ 9	„	„	—	— 0,565	μ

Um gleichzeitig eine Beziehung zu dem üblichen Maß der Empfindlichkeit in Scheinergraden zu gewinnen, wurde eine käufliche Diapositivplatte von gemessener Empfindlichkeit unter denselben Umständen belichtet. Folgende Zusammenstellung gibt die Expositionszeit der einzelnen Platten an:

	a	b	c	d
Diapositivlatte von 8 Grad Scheiner:	2 Sek.	22	17	Platte A
Platte mit Emulsion I	10 Min.	10	—	„ B
„ „ „ II	5 „	18	13	„ C
„ „ „ III	5 „	16	14	„ D
„ „ „ IV	10 „	12	—	„ E
„ „ „ V	10 „	12	—	„ F
„ „ „ VI	5 „	21	18	„ G

Die Platten lassen noch die Nummer der in der Kolumne b bezeichneten Felder deutlich erkennen; Kolumne a zeigt die Expositionszeiten, c die Gradation.

Als Entwickler diente eine 5 prozentige Pyrogallollösung.

Somit ergibt sich aus dem Vergleich von Platten A und B eine etwa 20000 mal geringere Empfindlichkeit der Platten mit Emulsion I im Vergleich zu einer Platte von 8° Scheiner, eine Unempfindlichkeit, welche in der Scheinerschen Skala keinerlei Berücksichtigung mehr findet.

Der Vergleich der Empfindlichkeit der übrigen Emulsionen, bezogen auf Emulsion I als Einheit, ergibt aus der Jonesschen Tabelle (Eder, Handbuch, III, 3, 1903, S. 813):

$$I : II : III : IV : V : VI = 1 : 31 : 16 : 2 : 2 : 85.$$

Somit ist festgestellt, daß die Empfindlichkeit von Silberazid-Gelatine-Emulsionen durch Umschmelzen, Erhalten im Schmelzen,

Lagern usw. kurz durch die üblichen Reifungsprozesse in nicht unbeträchtlichem Maße wächst, während das Ergebnis bei den Emulsionen IV und V es wahrscheinlich macht, daß chemische Einwirkungen die Empfindlichkeit nicht erhöhen (das dabei in gleicher Weise beobachtete Steigen der Empfindlichkeit auf das Doppelte dürfte eben das Resultat des längeren Verweilens der Emulsion im geschmolzenen Zustande sein).

Bezüglich der Farbenempfindlichkeit zeigen die Emulsionen ebenfalls charakteristische Unterschiede; während nämlich die gereiften Emulsionen II, III und VI sich durchaus ähnlich in bezug auf Farbenempfindlichkeit der Chlorbromplatte verhalten, ist bei den ungereiften Emulsionen I, IV und V eine auffallende relative Empfindlichkeit im roten Teile des Spektrums zu beobachten.

Weitere Schlüsse aus diesen interessanten Erscheinungen zu ziehen, verbietet die geringe Exaktheit der Methode; leider steht, wie bereits erwähnt, genaueren Untersuchungen in dieser Richtung die enorme Unempfindlichkeit der Emulsionen im Wege.

Das bekannte Phänomen des „Zurückgehens des latenten Lichteindruckes" konnte bei den Silberazidemulsionen nicht beobachtet werden. Eine mit Emulsion II bereitete Platte wurde unter genau denselben Bedingungen wie Platte C belichtet. Während jedoch letztere sofort, wurde erstere erst nach einer Woche entwickelt. Beide entwickelten in gleicher Weise bis Feld 18. Ein Zurückgehen des latenten Lichteindruckes würde auch in diesem Falle der chemischen Auffassung des Entstehens des latenten Bildes entgegensprechen, da dieser Prozeß beim Silberazid exotherm verlaufen muß.

Zum Schluß sei noch ein Versuch erwähnt, welchen ich anstellte, um die Eigenschaften von gemischten Emulsionen, in welchen die eine Komponente Silberazid ist, zu ermitteln. Verschiedene Emulsionen miteinander gemischt, modifizieren gewöhnlich gegenseitig ihre Eigenschaften, derartig aber, daß die resultierende Eigenschaft der gemischten Emulsion nicht in der Mitte derjenigen der Komponenten liegt, eine Tatsache, die für die Technik der photographischen Platten und Papiere von ausschlaggebender Wichtigkeit ist. Um möglichst große Gegensätze zu schaffen, erzeugte ich eine „Azidbromsilber-Emulsion" nach folgendem Rezept[5]):

Die Lösung von 6 g Ammoniumbromid, 2,8 g Natriumazid[6]) und 20 g Gelatine in 200 ccm Wasser wurde in der üblichen Weise

mit einer Lösung von 15 g Silbernitrat in 63 ccm Wasser gefällt, die Emulsion in der bereits besprochenen Weise weiter behandelt, endlich auf Papier gegossen.

Dieses Papier zeigte nun keineswegs ein Verschmelzen der Eigenschaften des Bromsilbers und des Silberazids, wie es an dem Beispiel zweier Versuche erläutert werden soll.

Bei dem ersteren ist unter einem Negativ das Papier etwa 300 mal länger belichtet wie bei letzterem, hierauf mit 5 prozentiger Pyrogallollösung, welche wohl Silberazid, nicht aber, oder äußerst langsam, Bromsilber entwickelt, hervorgerufen worden. Für die Entwicklung des kürzer belichteten Papieres benutzte ich dagegen eine sehr verdünnte und abgeschwächte Rodinallösung, welche das latente Bromsilberbild entwickelte, im zum mindesten 300 fach unterexponierten Silberazid aber lediglich zur Schleierbildung Anlaß gab. Das „Silberazidbild" zeigt im Gegensatz zu dem grünlichen Sepia des „Bromsilberbildes" eine charakteristische braungelbe Farbe.

Versuche mit Silberazid im Positivprozeß.

Silberazid - Entwicklungsemulsionen zeigten beim direkten Schwärzungsprozeß eine ziemlich große Empfindlichkeit, besonders auffallend war hierbei der Umstand, daß die Schwärzung eine viel tiefere als bei analog hergestellten Chlor- und Bromsilberemulsionen war. Diese Erscheinung dürfte darauf beruhen, daß während die Schwärzung beim reinen Chlor- und Bromsilber eine oberflächliche ist und die zunächst gebildeten geschwärzten Schichten das Eindringen des Lichtes in das Innere des Korns erschweren, die Schwärzung beim Silberazid möglicherweise vom Innern der Körner ausgeht, wie dies die besprochenen Versuche wahrscheinlich machen, somit die durchgreifende Schwärzung der Körner durch keinerlei Schirmwirkung verzögert wird. Bemerkenswert ist der Einfluß, den das umgebende Medium auf das Silberazid bei dem direkten Schwärzungsprozeß ausübt, dies führen nachfolgende Versuchsresultate anschaulich vor Augen, bei welchen die Empfindlichkeit und Gradation folgender sechs Emulsionen vergleichsweise zusammengestellt sind:

1. Silberazid-Gelatine-Entwicklungsemulsion, ungereift;
2. analog hergestellte Chlorsilber-Gelatine-Entwicklungsemulsion;
3. ebensolche Bromsilber-Gelatine-Entwicklungsemulsion;

4. Silberazid-Gelatine-Auskopieremulsion, Aristopapier (siehe unten);

5. Silberazid - Kollodium - Auskopieremulsion, Zelloidinpapier (siehe unten);

6. Silberazid-Salzpapier (siehe unten).

Bei der Bestimmung der Empfindlichkeit und Gradation bediente ich mich der dem Vogelschen Skalenphotometer analogen „Luxschen Kopieruhr"[7]), als Standardmaterial gebrauchte ich hierzu ein normal kopierendes Zelloidinpapier von A. Kurz, Wernigerode (Tannen-Zelloidinpapier glänzend).

Die Vergleichsversuche ergaben folgendes Zahlenmaterial:

1. 10:15, d. h. 3,3 mal geringere Empfindlichkeit als das Normalpapier.[8])

Gradation 16.

2. 12:17, d. h. 3,3 mal geringere Empfindlichkeit als das Normalpapier.

Gradation 6.

3. 20:16, d. h. 2,3 mal größere Empfindlichkeit als das Normalpapier.

Gradation 10.

4. 20:19, d. h. eine etwas größere Empfindlichheit wie das Normalpapier.

Gradation 19.

5. 8:15, d. h. 5,4 mal geringere Empfindlichkeit als das Normalpapier.

Gradation 11.

6. 13:20, d. h. 5,5 mal geringere Empfindlichkeit wie das Normalpapier.

Gradation 6.

Somit verhalten sich die Empfindlichkeiten der Emulsionen:

$$1:2:3:4:5:6 \quad \text{wie} \quad \frac{1}{3,3} : \frac{1}{3,3} : 2,3 : 1 : \frac{1}{5,4} : \frac{1}{5,5},$$

d. h. rund wie

$$5:5:37:16:3:3$$

und die Gradationen wie

$$16:6:10:19:11:6.$$

Die beiden Zahlenreihen illustrieren somit erstens das bereits Gesagte, zweitens ist aus dem Vergleich von 1 und 4 der Vorteil



des überschüssig zugesetzten Silbernitrats, aus dem Vergleich von 4, 5 und 6 der als Bindemittel verwendeten Gelatine ersichtlich. Tatsächlich konnte ich durchaus brauchbare Silberazid-Aristopapiere herstellen, ausgezeichnet durch große Weichheit und Tiefe.

Die Beschreibung der diesbezüglichen Versuche soll deshalb an erster Stelle folgen.

Herstellung und Eigenschaften von Silberazid-Aristoemulsionen.

Das Verfahren, nach dem ich brauchbare Aristopapiere herstellen konnte, war folgendes[9]):

Es wurden folgende drei Lösungen hergestellt:

A. 3,2 g Silbernitrat + 0,8 g Citronensäure, gelöst in 16 ccm heißem Wasser;

B. 10 g Gelatine gelöst in 70 ccm heißem Wasser und Zufügen von 0,35 g Natriumazid;

C. 0,3 g Weinsäure + 0,15 g Natriumbicarbonat + 0,2 g Alaun, gelöst in 14 ccm Wasser.

B und C wurden bei einer Temperatur von ca. 50° gemischt, hierauf in diese Lösung A (ebenfalls erwärmt) bei rotem Licht in kleinen Portionen und unter ständigem heftigen Schütteln eingetragen. Die Emulsion wurde nun über Leder filtriert und nach Verschwinden der Gasblasen gegossen.

Als Unterlage wurde barytiertes Rohpapier von Dr. Jacobi, Berlin benutzt, und zwar verschiedene Qualitäten.

Die auf diesem Papier erzeugten Kopien haben ungetont eine braungelbe Farbe, durch Tonung im Goldbade wurde violette bis schwarze Färbungen erzielt.

Ein weiterer Versuch, bei welchem Aristopapier nach obigem Rezept, und zwar bei Beobachtung sämtlicher Vorsichtsmaßregeln hergestellt wurde, lieferte Kopien, welche einfach ausfixiert orangegelbe, im Tonfixierbad vergoldet schwarzviolette Töne gaben.

Die Empfindlichkeit dieses Papieres im Vergleich mit normalem Zelloidinpapier war 20 : 19, d. h. es war etwas empfindlicher wie letzteres; die Gradation betrug 19. Die Kopierfarbe stieg von hellbraun bis dunkelviolett.

Der Vergleich der erhaltenen Bilder bewies, daß die Eigenschaften der Silberazidauskopieremulsionen außerordentlich variabel sind. Tatsächlich gelang es mir selten, ganz gleiche Emulsionen herzustellen, trotz vollständiger Gleichheit sämtlicher Ausgangs-

materialien und Einhalten genau derselben Versuchsbedingungen. Erhebliche Schwankungen in Empfindlichkeit und Gradation, besonders aber in den Farbennuancen konnten registriert werden.

Besonders das Verhältnis der angewandten Mengen an Zitronensäure und Silbernitrat schienen mir von Belang zu sein. Deshalb stellte ich Emulsionen mit wechselnder Menge Zitronensäure her.

Wurden Papiere mit Emulsionen hergestellt, welche überschüssige Mengen Zitronensäure enthielten (3 g statt 0,8 g in dem oben angegebenen Rezept), so zeigten die Kopien beim einfachen Ausfixieren eine braune Farbe, welche wahrscheinlich von einer Schwefelung herrührt, da sich das Fixierbad nach Fixieren mehrerer Bilder etwas trübte, die vergoldeten Kopien dagegen eine dunkelbraunviolette Farbe.

Die Empfindlichkeitsmessung dieser Papiere ergab 16:22, d. h. eine etwa 4 mal geringere Empfindlichkeit als normales Zelloidinpapier, die Gradation betrug 16. Die Kopierfarbe war von mehr brauner Nuance als bei der erstbesprochenen Emulsion.

Eine weitere Emulsion, hergestellt mit geringeren Mengen Zitronensäure, und zwar wurde im mitgeteilten Rezept die Menge derselben von 0,8 auf 0,5 g reduziert, zeigte wieder abweichende Eigenschaften.

Die Empfindlichkeitsmessung ergab 14:17, d. h. eine ca. 2 mal geringere Lichtempfindlichkeit als normales Zelloidinpapier, die Gradation betrug 17.

Der Farbenton der lediglich im neutralen Fixierbad ausfixierten Bilder gleicht dem vergoldeter Chlorsilber-Zelloidinkopien. Im sauren Fixierbade ausfixierte Kopien erhalten einen warmbraunen Ton; durch Behandlung im Tonfixierbad lassen sich Töne von großer Mannigfaltigkeit: schwarzviolett, braun- und rotviolett erzielen.

Die mannigfaltigen Schwankungen in den Eigenschaften der Emulsionen, deren teilweise wertvolle Eigenschaften, die jedoch vorläufig einen etwas zufälligen Charakter haben, lassen eine weitere Beschäftigung mit diesem Gegenstande lohnend erscheinen, weshalb das Verfahren, mittels Silberazid photographische Emulsionen herzustellen, zum D. R.-P. angemeldet wurde.

Als gemeinsame Eigenschaften der bisher hergestellten Silberazidpapiere möchte ich noch folgende erwähnen:

Die Leichtigkeit, mit welcher dieselben sich im Tonfixierbad vergolden lassen; im Gegensatz dazu das Unvermögen, aus den gebräuchlichen getrennten Gold- und Platinbändern sich tonen zu lassen.

Die Lichtbeständigkeit der gehörig ausfixierten Kopien, dieselben zum Teil mit schwarzen Papierstreifen bedeckt und 6 Wochen lang der Einwirkung des intensivsten Tageslichts ausgesetzt, zeigten eine Veränderung an der durch Licht getroffenen Stelle überhaupt nicht.

Die Lichtempfindlichkeit scheint mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Papiere zu wachsen, was mit der Wöhlerschen Beobachtung (Berichte 1913, S. 2047) im Einklang steht.

Auch scheint das Silberazid-Aristopapier (wie auch die übrigen), falls mit genügender Sorgfalt hergestellt, durchaus haltbar zu sein; beim Kopieren auf einen Monat altem Papier konnte eine Veränderung bezüglich der Empfindlichkeit des Papieres nicht festgestellt werden.

Von den Zusätzen, die ich bei den Emulsionen lediglich zum Zwecke der gesteigerten Empfindlichkeit benutzte, sollen Gallussäure und Natriumnitrit erwähnt werden. Erstere hatte ebenso wie bei den Entwicklungsemulsionen lediglich die Wirkung, die Emulsion unter Schwärzung zu zersetzen, letzteres, dessen die Empfindlichkeit erhöhende Kraft bei Chlorsilberemulsionen bekannt ist, erhöhte die Empfindlichkeit um das $1\,^1/_2$ fache. Die Resultate der Untersuchung der Farbenempfindlichkeit der Entwicklungsemulsionen veranlaßten mich zur Entscheidung der Frage nach der Qualität des Lichtes, welches bei der direkten Schwärzung des Silberazids wirksam ist. Ein Auskopierversuch unter Chapman-Jones' Testplatte zeigte unzweideutig, daß dies analog wie beim Chlorsilber in überwiegendem Maße auf die Rechnung der blauen, violetten und ultravioletten Strahlen zu setzen ist.

Silberazid-Zelloidinpapiere.

Zur Darstellung der Silberazid-Zelloidinemulsionen mußte ich einen einfacheren Weg beschreiten, als es die Analogie mit den Chlorsilber-Zelloidinemulsionen (vgl. Eder, Handbuch IV, S. 146 u. ff.) empfehlenswert erscheinen ließ. Dies hatte insbesondere darin seinen Grund, weil zur Darstellung der letzteren verschiedene Chloride verwendet werden, wie es die langjährige Fabrikationspraxis ermittelte, insbesondere die Chloride des Strontiums und Lithiums, d. h. Salze, die in Alkohol löslich sind. Mir stand dagegen als Ausgangsmaterial lediglich das in Alkohol unlösliche stickstoffwasserstoffsaure Natrium zur Verfügung. Deshalb arbeitete ich nach folgender, der Valentaschen soweit als möglich angepaßten Vorschrift.

350 g 3prozentigen Rohkollodiums wurde eine hochkonzentrierte

wäßrige Lösung von 2,4 g Natriumazid zugefügt; durch Schütteln erhielt ich die Lösung klar und schlierenlos. Nun wurden bei rotem Licht und ständigem heftigen Schütteln 60 ccm einer Lösung von 22 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser + 60 g Alkohol in kleinen Partien, und nach längerem Schütteln abermals 50 ccm einer Lösung von 5 g Zitronensäure in 40 g Alkohol und 6 g Glyzerin hinzugefügt, endlich wurde die Emulsion mit 50 ccm Äther verdünnt. Nach 24stündigem Lagern war hiermit die Emulsion gußbereit.

Das zu verwendende Papier mußte vor dem Gießen noch vorpräpariert werden, da sonst die Kollodiumschicht, besonders beim Waschen, allzuleicht abblätterte. Ein Imprägnieren mit Wasserglaslösung hatte nur geringen Erfolg; besser war das Überziehen der Rohpapiere mit einer dünnen Gelatineschicht, hergestellt durch Begießen derselben mit einer ca. 5 prozentigen Gelatinelösung, doch verbürgte auch diese Vorpräparation keineswegs in allen Fällen den gewünschten Erfolg, ebenso nicht das Versetzen der Emulsion mit überschüssigem Äther oder Wasser nach der Ederschen Vorschrift.

Die Resultate mit diesem Papier waren bis jetzt keineswegs befriedigend. Die Empfindlichkeitsmessung ergab 8 : 15, d. h. eine 5,3 mal geringere Empfindlichkeit als die normalen Zelloidinpapieres; die Gradation betrug 11 (siehe auch oben), und zwar bei vollständigem Vermissen jeder Tiefe.

Die Flauheit der Kopien vermindert sich bei der Durchsicht; es scheint die Emulsion zu tief in das Papier zu dringen; eigentümlich ist das Zurückbleiben eines kaum flaueren Bildes im Papier nach Abblättern der Kollodiumschicht in den Bädern.

Noch unempfindlichere und flauere Bilder erhielt ich mit Emulsionen, bei deren Darstellung die Mengen des Natriumazids, Silbernitrats und der Zitronensäure denjenigen Verhältnissen entsprachen, deren ich mich bei der Darstellung der Aristopapiere bediente.

Zusätze reduzierender Substanzen, von denen am aussichtsreichsten noch Gallussäure erscheint (in kleinen Mengen zugesetzt bewirkt es die Steigerung der Empfindlichkeit um das Vierfache bei gleichzeitiger energischer Vertiefung der Töne), verursachen Schleierbildung, die sich bis zur vollständigen Zersetzung der Emulsionen erhöhen kann.

Silberazid-Salzpapier.

Um die photographische Eigenart des Silberazids im Positivprozeß bei Abwesenheit von Bindemitteln, welche, wie aus dem

bisherigen hervorgeht, außerordentlich großen Einfluß auf das Verhalten desselben ausüben, feststellen zu können, habe ich Salzpapier nach folgendem Rezept hergestellt:

Papierstreifen auf Spiegelglasscheiben fest aufgetrocknet, wurden durch Daraufgießen einer 3 prozentigen Natriumazidlösung etwa 8 Minuten lang imprägniert, hierauf die überschüssige Lösung abgegossen, trocknen gelassen, worauf eine analoge Imprägnation mit einer 5 prozentigen Silbernitratlösung eine Viertelstunde lang folgte. Das getrocknete Papier war gebrauchsfertig.

Die Empfindlichkeitsmessung ergab 13 : 20, d. h. eine etwa 5,5 mal geringere Empfindlichkeit wie normales Zelloidinpapier; die Gradation betrug 6. Die Kopien sind von äußerster Flauheit; die Maximalschwärzung ist lichtbraun.

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß Silberazid ähnlich dem Chlor- und Bromsilber ein latentes, entwickelbares Lichtbild aufzunehmen vermag.

2. Als bemerkenswerteste diesbezügliche Eigenschaften desselben wurden festgestellt:

a) die geringe Lichtempfindlichkeit,

b) die große Reduzierbarkeit.

c) die große relative Empfindlichkeit in ungereiftem Zustande für rote Strahlen.

Als Grund für die beiden ersten Eigenschaften wurde die außerordentliche Kleinheit der Körnung des Silberazids als wahrscheinlich nachgewiesen.

3. Es wurde der Einfluß der sogenannten Reifungsprozesse auf die Licht- und Farbenempfindlichkeit der Silberazidemulsionen experimentell verfolgt.

4. Es wurde die vollständige Gefahrlosigkeit bei der Herstellung und Behandlung von Silberazidemulsionen nachgewiesen.

5. Es wurden experimentelle Belege erbracht, daß die direkte Schwärzung der Silberazidkörner bei Belichtung vom Innern aus erfolgt.

6. Der beim Schwärzungsprozeß als Spaltungsprodukt auftretende Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

7. Es wurde der große Einfluß festgestellt, den das umgebende Medium beim direkten Schwärzungsprozeß auf das Silberazid ausübt und zahlenmäßig verfolgt.

8. Es wurden die Bedingungen zur Darstellung brauchbarer Silberazidauskopieremulsionen ermittelt.

Das photographische Verhalten des Silberazids ist somit dem

Prinzip nach dem Verhalten der Silberhalogenide gleich, und lediglich der Größenordnung nach von denselben verschieden. Somit scheint die Analogie dieser Substanzen, indirekt also der Gruppe $\cdot N_3$ und der Halogene durch optische Erscheinungen abermals gerechtfertigt und gestärkt.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1913 und Wintersemester 1913/14 im Photochemischen Laboratorium der Königlich Technischen Hochschule zu Berlin angefertigt. Es sei mir gestattet, dem Vorsteher genannten Laboratoriums, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Miethe für das Interesse an meiner Arbeit, sowie für das vielfach erwiesene Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) Eder, Handbuch, III. Band, 3. Heft, 1903, S. 727.
2) Berichte 1913, S. 2047.
3) „Bleisuperoxyd nach Dennstedt" von Kahlbaum.
4) Vgl. Eder, Handbuch III, 3. Heft, 1903, S. 811.
5) Vgl. Eder, Handbuch III, 2. Heft, 1903, S. 371.
6) Entsprechend gleichen Molekülen AgBr und AgN_3.
7) Eder, Handbuch I, 3. Heft, 1912, S. 154.
8) Eder, Handbuch I, 3. Heft, 1912, S. 152.
9) Eder, Handbuch IV, 1. Heft, 1898, S. 165.

Über den kontinuierlichen Grund in den Bunsenflammenspektren der Alkalimetalle.

Von Heinrich Theissen.

§ 1. Die Spektra der Alkalimetalle sind seit Begründung der Spektralanalyse durch Kirchhoff und Bunsen oft und eingehend Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. H. Konen führt in Kaysers Handbuch der Spektroskopie[1]) über Lithium und Kalium je ca. 260 Arbeiten an, und das Literaturverzeichnis zu dem Artikel Natrium umfaßt gar über 800 Arbeiten, deren Zahl inzwischen weiter stark angewachsen ist. Bekanntlich zeichnen sich die Alkalimetalle durch eine außerordentliche Empfindlichkeit ihrer spektralanalytischen Reaktionen aus, vermag doch nach Kirchhoff und Bunsen[2]) Natrium noch in einer Konzentration von nur $^1/_{70000}$ mg im Liter in einer Bunsenflamme die D-Linien deutlich hervorzurufen. Auch die charakteristischen Linien der übrigen vier Elemente dieser Gruppe, des Lithium, Kalium, Rubidium und Cäsium erscheinen bei ähnlich geringen Konzentrationen. Neben diesen



hellen Linien weisen aber, wie gleichfalls schon Kirchhoff und Bunsen[3]) beobachteten, die Flammenspektra der Alkalien auch kontinuierliches Licht von mehr oder minder großer Helligkeit, einen sogenannten kontinuierlichen Grund auf, über dessen Verteilung im Spektrum und Natur die Ansichten der verschiedenen Beobachter auseinandergehen. Da sich bei der früher stets benutzten okularen Beobachtung keine etwa vorhandenen feineren Strukturen im Grunde erkennen ließen, betrachten die ersten Untersuchungen ihn als kontinuierlich. Aber auch die wenigen in der Folge auf photographischem Wege hergestellten Bilder der Bunsenflammenspektren der Alkalimetalle zeigen den Grund stets völlig kontinuierlich. Wie sich im Laufe der folgenden Untersuchungen ergeben wird, ist dies jedoch nicht der Fall, vielmehr läßt sich bei fast allen Alkalien der Grund in diffuse Banden auflösen. Daß dies nicht bereits früher festgestellt worden ist, mag seinen Grund darin haben, daß man zur Erzielung größerer Helligkeit eine verhältnismäßig zu weite Spaltöffnung am Kollimatorrohre verwandte, wodurch die ohnehin schon sehr diffuse Bandenstruktur völlig verwischt wurde, oder aber bei Anwendung der Rowlandschen Konkavgitter mit ihrer großen Dispersion den Grund zu schwach erhielt, als daß irgend welche feinere Einzelheiten in ihm hätten erkannt werden können. So galt es denn mit der Zeit als feststehend, daß der Grund in den Flammenspektren der Alkalien wirklich kontinuierlich sei, so daß man auch heute noch von einem kontinuierlichen Grund oder „kontinuierlichen Spektrum“ spricht, das neben dem Linienspektrum für die fünf Metalle der Alkaligruppe charakteristisch ist.

Bevor ich nun zu der Darstellung meiner eigenen Untersuchungen übergehe, will ich zunächst eine ausführlichere

Zusammenstellung der früheren Arbeiten

über diesen Gegenstand in der Reihenfolge ihres Erscheinens geben.

§ 2. Die erste sehr sorgfältige und vollständige Beschreibung und Zeichnung der Helligkeitsverteilung in den Bunsenflammenspektren von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumbromid nach okularer Beobachtung gibt Lecoq de Boisbaudran.[4]) Neben einer großen Anzahl von Linien, die teilweise noch kein Beobachter vor ihm in der Bunsenflamme gesehen hatte, und deren Auffinden von einer sehr guten Lichtstärke der von ihm benutzten Apparate zeugen, findet er in allen drei Spektren auch einen kontinuierlichen Grund, der am stärksten beim Kalium, am wenigsten stark beim Cäsium auftritt. Seine Angaben über den Bereich dieses kontinuierlichen Grundes sind wie alle derartigen okularen Beobachtungen dahin zu

berichtigen, daß sich der Grund bedeutend weiter gegen die beiden Enden des Spektrums hin erstreckt, wie das durch die photographische Methode, die an diesen Stellen für eine genauere Untersuchung nur in Betracht kommen kann, später nachgewiesen wurde. Angaben über seine Auffassung von der Natur des kontinuierlichen Grundes macht Lecoq nicht; er begnügt sich damit, ihn bei den oben angegebenen drei Alkalien nach Intensitätsverlauf und besonderen Eigentümlichkeiten genau zu beschreiben. Von einer Darstellung des Grundes im Natriumspektrum sieht er ganz ab, da er ihm nichts Charakteristisches zu bieten scheine.

In einer umfangreichen Abhandlung vergleicht einige Jahre später Gouy[5]) photometrisch die Helligkeitsverteilung im kontinuierlichen Grunde in dem Spektrum einer mit Kochsalz gespeisten Bunsenflamme mit der des kontinuierlichen Spektrums einer Leuchtgasflamme. Auf Grund seiner Beobachtungen, daß sich die Intensität der D-Linien nicht immer gleichzeitig mit der des Grundes ändert, wenn der Ort der Kochsalzperle in der Flamme geändert wird, vielmehr unter Umständen sogar in entgegengesetztem Sinne, kommt er zu der Auffassung, daß sich hier zwei kontinuierliche Spektra überlagern, die sich nach verschiedenen Gesetzen ändern. Das eine in der Umgebung der D-Linien „forme visiblement une continuation ou une dépendance de cette raie"[6]), und er schreibt es deshalb, wie die D-Linien selbst, dem Metall, d. h. dem Dampf des freien Natriums zu. Das andere, dessen Maximum im Blauviolett liegt, und das im Grün das erstere teilweise überlagert, steht nach Gouys Ansicht in keinem unmittelbaren Zusammenhange mit der Emission des Natriums selbst; er glaubt es vielmehr einem Oxyd des Natriums zuweisen zu müssen. Die Helligkeit des Grundes sowohl wie die der Linien findet er weiterhin beeinflußt von der Einführung der Salzperle in die verschiedenen Flammenräume der Bunsenflamme. So sind in dem blauen Konus die Nebenserien besonders hervortretend, stärker sogar als darüber im inneren Mantel der Flamme.

Diese Beobachtung macht viele Jahre später auch de Watteville.[7]) Er teilt die Bunsenflamme in drei Regionen: den blauen Konus, den inneren Flammenraum und den äußeren Flammenmantel. Indem er das gesamte Flammenbild auf den Spalt des Spektralapparates projiziert, erhält er auf der Photographie ein Spektrum, das gleichsam in drei parallele, scharf voneinander getrennte Längsstreifen geteilt ist. Er beschreibt diese Erscheinung ausführlich für das Spektrum des Kaliums. In dem unteren Teile der Flamme (Konus) zeigen sich neben dem Kohlenwasserstoff-

Bandenspektrum alle Linien des Kaliums, also auch die Nebenserien. In der mittleren Region erhielt er außer den Hauptserienlinien die fünf Gruppen von je vier einander sehr nahe liegenden Linien zwischen $\lambda\lambda = 4965 - 4850$ A.-E., die den beiden Nebenserien des Kaliums angehören, während im oberen Teile der Flamme nur die starken Hauptserienlinien erscheinen. Auch der kontinuierliche Grund endet scharf an der oberen Kante des mittleren Streifens, fehlt also im oberen Teile gänzlich.

Von diesen Resultaten abweichende Beobachtungen macht Lenard.[8]) Sowohl Gouy als auch de Watteville führten das Salz, wenn auch in verschiedener Weise, als „Spray"[9]) in die Flamme ein. Dies hat aber nach Lenards Ansicht zur Folge, daß dadurch sämtliche Flammenräume gleichzeitig emittierend gemacht werden und hierdurch die Beobachtung der inneren Räume durch die Emission der äußeren gestört wird. Hierin vermutet Lenard den Grund dafür, daß seine Resultate von den früheren, oben mitgeteilten, abweichen. Er führt die Salze als Perle an einem dünnen Platindraht in die Flamme ein, die durch einen Aufsatz auf den Brenner mit spaltförmiger Öffnung flach geformt werden konnte. Hierdurch erreicht er, daß man durch eine der schmalen Kanten in das Innere der Flamme hineinsehen kann, ohne durch dazwischengelagerte Emissionen in der Beobachtung gestört zu werden. Er findet, daß der kontinuierliche Grund ebenso wie die Nebenserien überwiegend von dem äußeren Flammenmantel des inneren Raumes, dem heißesten Teile der Flamme, ausgehen, während sie im Konus ganz fehlen. Dieser emittiert vielmehr bezüglich des eingeführten Metalls nichts weiter, als die ihm benachbarten Teile des inneren Flammenraumes auch, nämlich hauptsächlich die stärkeren Hauptserienlinien. Weichen also hier die Beobachtungen Lenards von denen Gouys nicht unbeträchtlich ab, so findet er andererseits die Auffassung Gouys bezüglich der Übereinanderlagerung zweier verschiedener Teile im kontinuierlichen Spektrum der Alkalimetalle durch seine Beobachtungen im allgemeinen bestätigt. Er unterscheidet den eigentlichen kontinuierlichen Grund und Verbreiterungserscheinungen an den Hauptserienlinien, die er als „Höfe" der Hauptserien bezeichnet. Diese Höfe interpretiert er dahin, daß ein Teil der den Linien zugehörigen Emission spektral sehr inhomogen geworden sei, woraus dann eine Hofbildung der betreffenden Linien resultiere. Sehr stark sieht er diese Erscheinung z. B. bei den *D*-Linien im Natriumspektrum, deren Hof sich vom Rot einerseits bis ins Blau andererseits erstrecke. Den kontinuierlichen Grund im engeren Sinne (den 2. Teil Gouys; vgl. oben) faßt Lenard als

das Resultat starker Verbreiterung und „Hofbildung" der Nebenserien auf, gestützt auf folgende Beobachtungen: Das Erscheinen des kontinuierlichen Grundes (im engeren Sinne) ist an dieselben Teile der Bunsenflamme geknüpft, wie das der Nebenserien, d. h. wo ein verstärktes Auftreten der Nebenserien — z. B. beim Rubidium und Cäsium im inneren Flammenmantel — sich zeigt, tritt auch eine bedeutende Intensitätssteigerung des Grundes ein; ferner zeigen Beobachtungen elektrischer Natur für beide Emissionen — Grund und Nebenserien — die gleichen Emissionszentren, nämlich positiv geladene Metallatome, an.

Diesen Zusammenhang zwischen Grund und Nebenserien hat Leder[10]) durch photometrische Ausmessung des Intensitätsverlaufes des kontinuierlichen Grundes im sichtbaren Spektrum der fünf Alkalimetalle weiter untersucht. Er findet die Resultate Lenards bezüglich der Natur des Grundes durchaus bestätigt. Er mißt in der Umgebung vieler Linien bedeutende Intensitätsanstiege zur Linie hin und nimmt insbesondere an den Stellen starker Häufung der Nebenserien in der Nähe ihrer Grenzen[11]) eine starke Steigerung der Intensität des kontinuierlichen Grundes wahr. Diese Beobachtungen deutet Leder in dem Sinne Lenards dahin, daß hier die Haupt- bzw. Nebenserienlinien eine starke Verbreiterung und Hofbildung erfahren haben.

Alle vorstehend genannten Beobachter sehen den Grund als kontinuierlich an, wie das ja schon durch die meist okulare Beobachtung bedingt ist. Erst durch Anwendung der photographischen Methode konnte es gelingen, den Grund in etwa vorhandene feinere Strukturen aufzulösen. Die erste derartige Beobachtung machten Konen und Hagenbach[12]), — wenn nicht die Angaben de Wattevilles[13]) in seiner Beschreibung je eines Kalium- und Natriumspektrums, er habe nach mehrstündiger Exposition für das schwache Paar bei $\lambda\lambda = 4500—4494$ des Natriums und die zwei Gruppen von je vier der I. und II. Nebenserie angehörenden Linien zwischen $\lambda\lambda = 4965—4850$ „Spuren von Linien in dem kontinuierlichen Spektrum der Flamme" erhalten, in ähnlichem Sinne zu deuten sind — die bei einer Aufnahme des Spektrums von Rubidiumkarbonat in einer Sauerstoff-Leuchtgasflamme im Wellenlängenbereich von ca. 5700—5350 A.-E. Andeutungen von diffusen Emissionsbanden erhielten, die teilweise in feine Linien aufgelöst erscheinen.

Unabhängig von ihnen findet sodann Hartley[14]), der schon in einer früheren Abhandlung[15]) sich mit der Emission der Alkalisalze in den heißen Flammen beschäftigt hatte, in den Spektren

von Lithium-, Kalium- und Natriumsalzen in der Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläseflamme im Verlaufe des ganzen Grundes eine Menge von feinen Linien und diffusen Banden, die sich beim Lithium von $\lambda\lambda = 4600—3200$, beim Natrium von $\lambda\lambda = 6020—3600$ und beim Kalium von $\lambda\lambda = 5700—3400$ erstrecken. In einer weiteren Arbeit[16]) beschreibt er auch das kontinuierliche Spektrum des Rubidiums als teilweise, zwischen $\lambda\lambda = 5100—4400$, aus feinen Linien bestehend. Weiterhin spricht er die Vermutung aus, daß vielleicht die in den kontinuierlichen Spektren gefundenen Linien und Banden, wenigstens teilweise, übereinstimmen könnten mit den Linien in den Fluoreszenzspektren der betreffenden Metalldämpfe. Er bezieht sich hierbei auf die kurz vorher erschienene Arbeit von Wood[17]) über das Absorptionsspektrum des Natriums, das dieser als vollkommen übereinstimmend mit dem Fluoreszenzspektrum des Natriums fand, und in dem er im blaugrünen Bereich rund 6000 Linien bestimmte. Genaueres über die Natur der Linien und Banden vermag jedoch Hartley noch nicht festzustellen. Jedenfalls glaubt er sie dem Metall selbst zuweisen zu müssen, da er bei den mehr als 40 Photographien der verschiedensten Salze der Alkalien, die er auf die Beschaffenheit des kontinuierlichen Grundes genau untersuchte, feststellen konnte, daß weder die Natur des benutzten Salzes, noch die der Flamme auf das Aussehen der Banden von Einfluß war, wenn man von der verschiedenen Flüchtigkeit der Salze und der Leichtigkeit ihrer chemischen Zersetzung absieht.

Diese Ergebnisse Hartleys weisen der Untersuchung eine neue Richtung, indem sie, wie H. Konen in Kaysers Handbuch[18]) bemerkt, den Gedanken an ein dem Absorptionsspektrum entsprechendes nicht aufgelöstes Bandenspektrum nahelegen.

In neuester Zeit hat Gouy[19]) das vorliegende Problem in zwei kleineren Publikationen, deren Zweck allerdings ein anderer ist, nochmals gestreift. Ausgehend von den Ergebnissen seiner früheren Untersuchungen[20]), daß die Eigenschaften der mit Metalldämpfen gespeisten Flammen weder direkt von der Dichte dieser Dämpfe noch von der Dicke der Flamme abhängig seien, sondern nur von dem Produkte q dieser beiden Größen, stellt er für eine Reihe von Wellenlängen Berechnungen an über den Zusammenhang zwischen der Intensität des kontinuierlichen Natriumspektrums und der durchstrahlten Gasmenge, wobei es das Absorptionsvermögen der letzteren zu 0,999 annimmt. Er findet, daß der größte Teil des die D-Linien emittierenden Lichtes durch Absorption in der Flamme verloren geht, so daß also das kontinuierliche Spektrum beim

Natrium bei wachsender Dampfdichte nicht den D-Linien proportional an Intensität zunimmt, daß vielmehr, je größer q wird, um so stärker das kontinuierliche Spektrum den D-Linien gegenüber hervortritt. Dieses kontinuierliche Spektrum, das den Lenardschen „Höfen" der Hauptserienlinien entspricht[21]), rührt nach Gouys Ansicht von Störungen in der Lichtbewegung her, hervorgerufen durch Zusammenstöße zwischen den Atomen und Molekülen. Hierzu stellt er eine Formel auf, woraus er folgert, daß die „Höfe" eine notwendige Begleiterscheinung der Hauptserienlinien der verschiedenen Metalle seien; sie müssen proportional der jeweiligen Gasdichte in der Flamme und mithin bei gleichem Werte des Produktes q am wenigsten intensiv für reine Dämpfe sein, nämlich proportional dem Produkte von q in die Dichte des reinen Dampfes. Den eigentlichen kontinuierlichen Grund, den Lenard und Leder als Resultat einer Hofbildung der Nebenserienlinien ansehen, glaubt Gouy, wie bereits oben erwähnt, dem Oxyd des betr. Metalls oder einer anderen Verbindung zuschreiben zu sollen. In der Hauptsache stimmt er jedoch, wenn auch die Bezeichnungen verschieden sind, mit beiden überein, daß nämlich das gesamte kontinuierliche Spektrum der Alkalimetalle aus zwei verschiedenen Teilen bestehe, den spektralen „Höfen" der Hauptserienlinien und dem mit diesen in keinem direkten Zusammenhange stehenden, die obigen Höfe zum Teil überlagernden, eigentlichen kontinuierlichen Grunde. Von den Resultaten Hartleys und den von ihm gefundenen Banden erwähnt Gouy nichts.

§ 3. Wie schon oben erwähnt, benutzte Hartley zu seinen Versuchen die sehr heiße Sauerstoff-Wasserstoff-Knallgasflamme. In der Bunsenflamme sind solche bandenartige Strukturen, wie sie Hartley gefunden, bisher nicht gesehen worden. Hartley erklärt diesen Unterschied zwischen der Bunsenflamme und den heißen Flammen durch die bedeutend niedrigere Temperatur der ersteren. Da jedoch auch in der Bunsenflamme, namentlich beim Kalium und Rubidium, der kontinuierliche Grund außerordentlich intensiv auftritt, schien es trotzdem wahrscheinlich, daß sich unter günstigen Umständen und mit geeigneten Hilfsmitteln auch in der Bunsenflamme der kontinuierliche Grund in die Hartleyschen Banden auflösen würde. Dies zu untersuchen und die von Gouy, Lenard und Leder bei okularer Beobachtung gefundenen Resultate durch die photographische Methode nachzuprüfen, soll der Zweck der vorliegenden Arbeit sein. Dabei wurde gleichzeitig das Verhalten der Bunsenflammenspektren der Alkalimetalle im roten und nahen ultraroten — bis ca. $\lambda = 9500$ A.-E. — Bereich sowie die Frage

nach der Existenz von Verbindungsspektren der Alkalien in den Bereich der Untersuchung gezogen.

§ 4. **Die Versuchsanordnung**

war eine sehr einfache. Da es nicht so sehr auf große Dispersion und äußerste Schärfe der Linien als auf gute Lichtstärke ankam, wurden zur spektralen Zerlegung ein einfaches ziemlich großes Glasprisma mit einem brechenden Winkel von 60° sowie zwei kleine Transmissionsgitter — der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Anderson zu danken — benutzt. Die Dispersion der letzteren erwies sich gerade für meine Zwecke als außerordentlich günstig; sie betrug bei der von mir benutzten Anordnung von Linsen und Kamera etwa 60 bzw. 30 A.-E. pro mm der photographischen Platte. Die Flamme wurde teils direkt vor den Spalt gestellt, teils mittels einer Linse von mittlerer Brennweite auf diesen projiziert. Der benutzte Spalt hatte eine Länge von 3,8 cm, so daß mit Leichtigkeit ein verhältnismäßig großes Bild der ganzen Flamme auf ihn projiziert werden konnte. An dem Spalt war ein Kollimatorrohr aus Messing angebracht, das innen mit schwarzem Papier ausgelegt wurde, um Reflexionen nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Linse des Kollimatorrohres hatte bei einer Brennweite von 30,8 cm eine ziemlich große Öffnung, so daß das Prisma bzw. die Gitterfläche möglichst vollständig ausgenutzt wurde. Die Kamera, deren Balg bis zu 1 m ausziehbar war, hatte ein Objektiv von nur einer Linse mit ebenfalls großer Öffnung und Brennweite, wodurch eine starke Vergrößerung ohne allzugroße Schwächung der Lichtintensität erzielt wurde. Die Kassette, ursprünglich für Platten von der Größe 18 × 24 cm eingerichtet, wurde durch passende Holzeinlagen auch für kleinere Plattengrößen eingerichtet. An Plattenmaterial wurden benutzt die Chromoplatten der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (Agfa) und Schleußners „Viridin“, zu einigen Aufnahmen auch die „Perorto“ von Perutz-München. Alle diese Platten zeigten abgesehen von dem unvermeidlichen Empfindlichkeitsminimum im Grün eine recht gute und sonst gleichmäßige Empfindlichkeit bis über die D-Linien hinaus, wie durch Kontrollaufnahmen mit dem kontinuierlichen Lichte eines Nernstbrenners festgestellt wurde. Für den roten und nahen ultraroten Teil des Spektrums benutzte ich gewöhnliche Gelatine-Trockenplatten, die jedesmal vor dem Gebrauch nach einem von Geiger[22]) beschriebenen Verfahren durch ein Bad in Dicyaninlösung — von den Höchster Farbwerken bezogen — sensibilisiert wurden, wodurch eine gute Empfindlichkeit bis zu $\lambda = 9500$ A.-E. erzielt wurde. Im Blauviolett wurde die Empfindlich-

keit durch den Badeprozeß allerdings etwas herabgemindert, ebenso blieben die Platten im Grün unempfindlich; dagegen war die Empfindlichkeit im Rot, wie gesagt, eine sehr gute. Um den etwas umständlichen von Geiger angegebenen Trocknungsprozeß zu umgehen, benutzte ich die Platten naß, ein Verfahren, das sich für meine Zwecke bei Aufnahmen von nicht zu langer Belichtungsdauer — die Platten dürfen nicht völlig trocken werden, da sich sonst beim Entwickeln leicht Flecken bilden — gut bewährte. Zum Entwickeln benutzte ich für alle Platten den Metol-Hydrochinonentwickler in mäßiger Konzentration. Die Salze wurden meist nach dem Vorgange Leders auf länglichen Schiffchen aus dünnem Platinblech so in die Flamme eingeführt, daß die eine Seite der Flamme tangential zu der Achse des Kollimatorrohres von möglichst dichtem Dampfe erfüllt war. Hierdurch wurde erreicht, daß das Produkt q Gouys (vgl. oben) einen möglichst großen Wert annahm, und damit nach Gouys Angaben das kontinuierliche Spektrum besonders intensiv erhalten wurde. Die Einführung der Salze durch elektrolytische Zerstäubung mit dem Beckmannbrenner erwies sich für die meisten Untersuchungen als zu lichtschwach und wurde deshalb nur wenig benutzt. Es wurden die Spektra der folgenden Verbindungen der Alkalimetalle photographisch untersucht: des Nitrats, Chlorids und Jodids von Lithium, des Chlorids, Bromids, Jodids, Phosphats und Carbonats von Natrium, des Jodids, Jodats, Bromids, Bromats, Chlorids, Chlorats, Fluorats, Bifluorats, Carbonats und Nitrats von Kalium sowie des von Leder als sehr rein und flüchtig befundenen Fluorids und Bromids von Rubidium und Cäsium.

Der kontinuierliche Grund in den Bunsenflammenspektren der Alkalimetalle.

§ 5. Um den kontinuierlichen Grund in seiner ganzen Ausdehnung möglichst intensiv zu erhalten, wurde der Spalt zunächst ziemlich weit — bis zu etwa 0,4 mm — geöffnet. Dabei kam es mir vor allem darauf an, die von Lenard und Leder okular beobachteten „Höfe der Hauptserienlinien“ photographisch zu fixieren. An Hauptserienlinien kamen in Betracht: $P_{n=3}$ des Lithium bei 6708, $P_{n=3}$ des Natrium bei 5896—90 (D-Linien), $P_{n=3}$ und $P_{n=4}$ des Kalium bei 7699—65 bzw. 4047—44, $P_{n=3}$ und $P_{n=4}$ des Rubidium bei 7959—805 bzw. 4215—01 und $P_{n=4}$ des Cäsium bei 4593—55, die alle in der Bunsenflamme ziemlich intensiv auftreten. Zudem liegen sie alle an solchen Stellen des Spektrums, für die die photographische Platte eine gute Empfindlichkeit besitzt, so daß die auch von Lenard hervorgehobene ungünstige Lage der

Linien besonders beim Kalium und Rubidium an den Enden des Spektrums, die eine einwandfreie okulare Beobachtung fast unmöglich macht, nicht in Betracht kommt. Auf diese Weise gelangte ich nun bezüglich der Höfe der Hauptserienlinien zu folgendem Ergebnis.

Bei Einführung von Natriumbromid in die Bunsenflamme, das bei großer Flüchtigkeit eine sehr gute Helligkeit liefert, erhielt ich auf einer für den roten Spektralbereich sensibilisierten Platte bei mäßig langer Belichtungszeit ein Spektrum, das die *D*-Linien als intensiv dicke Linie zeigt, umgeben zu beiden Seiten von einem starken Grund. Dieser intensive Grund zeigte sich jedoch nicht nur zu beiden Seiten der *D*-Linien, sondern verlief, wenn auch schwächer, auch oberhalb und unterhalb derselben, wobei seine Intensität mit wachsender Entfernung von der Linie rasch abnimmt. Diese Erscheinung rührt wohl teilweise von einer Überstrahlung der Platte an dieser Stelle her, teilweise aber auch von diffus verbreitetem Licht von der Wellenlänge der *D*-Linien, hervorgerufen durch Reflexion an den Wänden des Kollimatorrohres, des Prismas bzw. Gitters und der Linsen. Blendet man nämlich an einem Krüßschen Spektralapparat den Spalt durch zwei horizontale Streifen schwarzen Papiers so ab, daß nur noch ein ganz kleines Stück des Spaltes, etwa 0,5 bis 1 mm, offen ist, so kann man diese Diffussionserscheinungen auch okular deutlich beobachten. Man sieht dann die sehr intensiven *D*-Linien mit einem schmalen Streifen des kontinuierlichen Spektrums. Um das sichtbare kleine Stück der *D*-Linien herum breitet sich nach allen Seiten ein heller Kreis aus, der sich mit wachsender Länge der Linie d. h. mit zunehmender Länge des Spaltes ellipsenförmig gestaltet. Dieser Lichtschein nimmt an Intensität und Ausdehnung bedeutend zu, wenn die Helligkeit und Dichte der in der Flamme leuchtenden Natriumdämpfe gesteigert wird. Es ist dies offenbar dieselbe Erscheinung, die Lommel[23]) und Stenger[24]) bei Gelegenheit ihrer experimentellen Untersuchungen über die Gültigkeit des Stokesschen Satzes beobachtet haben. Sie blendeten mittels eines engen Spaltes aus dem Sonnenspektrum einen schmalen Streifen in der Gegend der Linien *D* aus, zerlegten diesen mit achromatischer Linse und Prisma nochmals und nahmen aus dem so erhaltenen partiellen Spektrum durch einen weiteren Spalt wiederum einen schmalen Teil heraus. Wurde nun dieses Spaltbild durch das Okularrohr des Spektroskops betrachtet, so zeigte es sich von einer hellen Lichtaureole umgeben, die immer dieselbe Farbe hatte, wie das Spaltbild selbst. Sie wurde um so lichtstärker und ausgedehnter, je intensiver das in das Spektroskop gelangende homogene Licht war. Bei Verkürzung des Spaltes durch eine

Papierblende fand Stenger den Lichtschein in derselben Stärke auch oberhalb und unterhalb des schmalen Spektralstreifens. Hierdurch war eine einwandfreie Erklärung dieser Erscheinung gegeben. Da die Linsen und Prismen des Spektroskops niemals absolut glatt und rein sind, werden sie stets mehr oder weniger Licht diffus zerstreuen. Dieses zerstreute Licht liefert aber Strahlen, die teils nach der brechbaren, teils nach der weniger brechbaren Seite im Gesichtsfelde, teils auch oberhalb und unterhalb des Spektralbandes gelangen und so die Lichtaureole bilden. Lommel schließt weiter, daß diese Aureole bei gleichbleibender Intensität des einfallenden Lichtes lichtstärker werden und sich weiter ausdehnen muß, wenn man das Zerstreuungsvermögen der Glasstücke des Spektroskops erhöht. Dahingehende Versuche durch Bestreuen der Linsen oder des Prismas mit Lykopodiumsamen bestätigten in der Tat diese Folgerung. Eine ähnliche Beobachtung macht auch Wanner[25]), der die Intensität der Natriumflamme dadurch bedeutend steigerte, daß er sie in eine außen versilberte Glaskugel setzte. Er erhielt alsdann mit einem Gitterspektroskop im Spektrum III. Ordnung die *D*-Linien stark verbreitert und umgekehrt und außerdem nach Rot sowohl wie nach Grün einen hellen Lichtschein, den er als „kontinuierliches Spektrum" bezeichnet. Es scheint mir jedoch sehr wohl möglich, daß er hier nichts anderes beobachtet hat, als auch Lommel und Stenger bei ihren eben beschriebenen Versuchen.

Man sieht, daß die im vorstehenden geschilderten Erscheinungen durchaus meinen Beobachtungen bezüglich der *D*-Linien entsprechen. Auch eine photographische Aufnahme des Spektrums nullter Ordnung des kleinen Transmissionsgitters, die also das direkte Bild des von der Natriumflamme beleuchteten Spaltes wiedergibt, zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Bilde der *D*-Linie, wenn man natürlich von dem schwachen kontinuierlichen Spektrum des Natriums absieht. Neben der von einer Überstrahlung der Platte herrührenden verwaschenen Schwärzung zeigt sich auch hier eine deutliche Aureole, die sich in Form einer langgestreckten Ellipse um die das Spaltbild darstellende Linie herum ausbreitet. Auch hier ist also die Analogie vollkommen. Es wäre daher nach meiner Ansicht wohl möglich, den bedeutenden von Leder quantitativ gemessenen Intensitätsanstieg des kontinuierlichen Grundes im Spektrum des Natriums in der Nähe der *D*-Linien, von beiden Seiten zur Linie hin, darauf zurückzuführen, daß hier der eigentliche spektrale Grund des Natriumspektrums von der oben definierten Aureole überlagert wird und dadurch die Lenardschen „Höfe" der Hauptserienlinien zustande kommen. Mit dieser Auffassung stimmen auch die Resultate Lenards

insofern überein, als die „Höfe" der Hauptserienlinien nach Lenards Beobachtungen sich in den Teilen der Flamme am stärksten entwickeln, von denen auch die Linien selbst am stärksten emittiert werden; im Saume der Flamme, von denen die Linien nur relativ schwach ausgehen, fehlen die „Höfe" ganz. In der Tat muß ein gewisses Minimum der Lichtintensität vorhanden sein, unterhalb dessen sich um eine Linie keine Aureole zu bilden vermag. Dieses Minimum liegt aber ziemlich hoch, so daß nur die heißesten Teile der Flamme, eben diejenigen, welche nach Lenard neben den intensiven Hauptserienlinien auch deren „Höfe" aussenden, in Betracht kommen. Auch die Beobachtungen Gouys[26]), der ausgehend von theoretischen Erörterungen die Intensität der Emissionen der *D*-Linien und des sie umgebenden Grundes unter verschiedenen Bedingungen vergleicht, lassen sich mit der oben dargelegten Auffassung in Einklang bringen. Gouy findet, daß die Intensität der Linien ungefähr proportional ist $\sqrt{q}$, — q ist, wie bereits oben erwähnt, das Produkt aus der Dicke der in der Flamme leuchtenden Dampfschicht in die Dampfdichte — während sich die des Grundes direkt proportional q ändert. Bei zunehmendem q wächst also die Intensität des die *D*-Linien umgebenden Grundes beträchtlich schneller, als die der Linien selbst. Dies habe ich auch wenigstens qualitativ durch photographische Versuche bestätigen können. Photographiert man nämlich bei ziemlich weitem Spalt und möglichst intensiver breiter Flamme, so erhält man den Grund in der Umgebung der *D*-Linien unter Umständen so stark, daß die Platte an dieser Stelle vollständig schwarz erscheint und die Linien selbst sich wenig mehr aus dem dunkeln Hintergrund hervorheben. Dieselbe Erscheinung tritt aber auch ein, wenn man den von der hellen Natriumflamme beleuchteten Spalt direkt, d. h. ohne spektrale Zerlegung beobachtet bzw. photographiert. Auch hierbei ist bei Steigerung der Helligkeit der Flamme ein bedeutend stärkeres Anwachsen der Aureole gegenüber der das Bild des Spaltes wiedergebenden Linie deutlich zu konstatieren. Ob dieses Verhältnis allerdings den von Gouy für Natrium berechneten Wert $q:\sqrt{q}$ oder $\sqrt{q}:1$ besitzt, würde sich erst durch genaue photometrische Ausmessungen erkennen lassen. Ich hoffe, bei nächster Gelegenheit durch Ausmessung der Schwärzung der in Betracht kommenden Platten diese Frage näher zu untersuchen.

(Fortsetzung folgt in Heft 5.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.



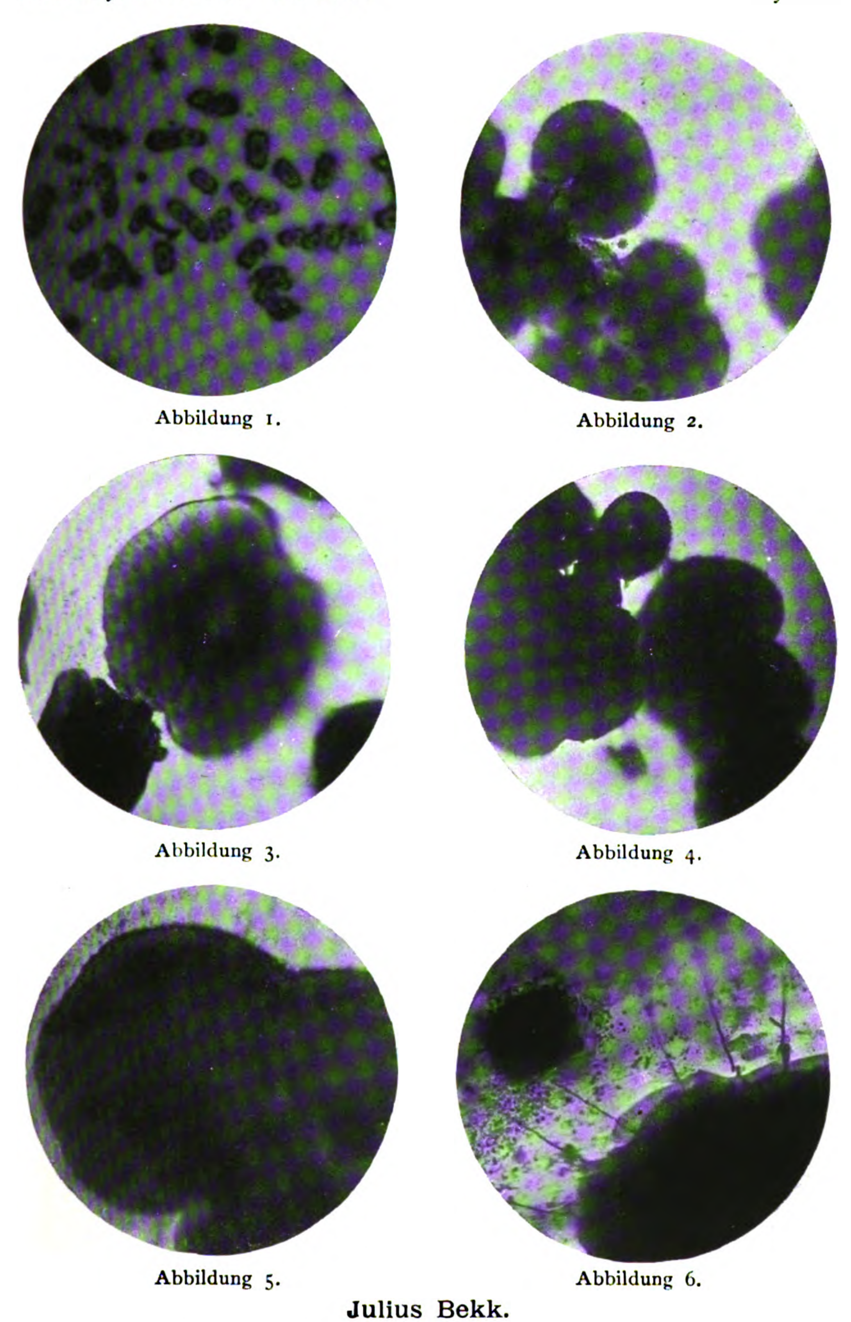


Abbildung 1. Abbildung 2.

Abbildung 3. Abbildung 4.

Abbildung 5. Abbildung 6.

Julius Bekk.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1914. Heft 5.

Messungen im ultravioletten Funkenspektrum von Kupfer, Aluminium, Gold, Silber, Zink und Kohle bis λ 1850 nach dem internationalen System.

Von

Josef Maria Eder,
k. M. K. Akad.

Aus dem Photochemischen Laboratorium der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.[1])

Mit großen Konkavgittern und bei Benutzung photographischer Bromsilbergelatineplatten gelingt es an der atmosphärischen Luft nicht, weit ins äußere Ultraviolett vorzudringen. Mit den mir zur Verfügung stehenden Rowlandschen Gittern konnte ich kaum bis λ 1900 vordringen, während es mit dem Quarzspektrographen bei geeigneter Versuchsanordnung leicht gelingt, bis λ 1850 zu gelangen.

Allerdings ist die Luftabsorption im kurzwelligen Ultraviolett sehr hinderlich, da immerhin bei größeren Typen dieser Apparate eine Luftschicht von ca. 120—200 cm vorhanden ist. Dazu kommt die geringere Durchlässigkeit des Bergkristalls gegen Licht kürzester Wellenlänge und die Absorption des Lichtes in der Gelatineschicht der gewöhnlichen Trockenplatten. Deshalb ist weiteres Vordringen in das Spektralgebiet kürzerer Wellenlänge als λ 1850 nur im Vakuumspektrographen und mit Spezialbromsilberplatten (nach V. Schumann) möglich.

Immerhin läßt sich ein großer, bisher wenig untersuchter Bezirk im äußeren Ultraviolett beim Arbeiten an atmosphärischer Luft und mit normalen Bromsilbergelatineplatten erschließen, wobei eine sehr wertvolle Ergänzung der Messungen am Gitterspektrographen resultiert.

Auch hier ist ein Anschluß an das „Internationale System"



zu suchen, jedoch fehlen aber bis jetzt gute Wellenlängenormalen in diesem kurzwelligen Bezirke.

Meine Messungen im ultravioletten Funkenspektrum von Metallen im „Internationalen System"[2]) hatten die Aufstellung von Normalen von λ 2400 bis unter λ 1900 mit dem Gitterspektrographen zum Gegenstande. Schwieriger ist die Ermittlung von genauen Wellenlängen im prismatischen Quarzspektrographen, da die Dispersion gegen Ultraviolett sehr stark wächst und die Dispersionsformeln, welche zur Berechnung der Wellenlänge zu dienen haben, strittig sind.

J. Hartmann hatte im Jahre 1898 eine einfache Interpolationsformel zur Ermittlung der Wellenlängen im prismatischen Spektrum mit Glasprismen aufgestellt.[3]) Die Hartmannsche Formel lautet:

$$\lambda = \lambda_0 + \left(\frac{C}{s - s_0}\right)^{\frac{1}{\alpha}}.$$

In derselben bedeutet s das direkte Messungsergebnis (Skalenablesung am Meßapparat), λ_0 ist eine Konstante des Spektrographen; s_0 ist durch die Art der Einlegung der Platte in den Meßapparat bestimmt und ist der Nullpunkt der Zählung; C ist der Schraubenwert der Mikrometerschraube oder des Meßstabes des Meßapparates und α eine Konstante.

Ich wandte zuerst in Gemeinschaft mit E. Valenta bei unseren Untersuchungen im äußersten ultravioletten Spektrum im Jahre 1899 diese Formel für Messungen im Quarzspektrographen an[4]) und es ergab sich, daß man hierbei mit dem vereinfachten Werte für $\alpha = 1$ auskommt, wodurch die Formel die Form

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{C}{s - s_0}$$

annimmt.

Hat man mit einem Spektrographen das erste Spektrum aufgenommen und dasselbe ausgemessen, so genügt es, die Wellenlängen von drei der gemessenen Linien (Standards) zu kennen, um sofort die Wellenlängen der anderen Linien zu haben. (Bei späteren Messungen genügt es, wenigstens zur sicheren Identifizierung aller Linien, wenn man vom ganzen Spektrum auch nur die Wellenlänge einer einzigen Linie kennt; man bestimmt hieraus nur s_0, während λ_0 und c aus den anderen Aufnahmen bekannt sind). Sind λ_1, λ_2, λ_3 die Wellenlängen der drei Standards, zu welchen die Skalenteile s_1, s_2 und s_3 gehören, und bildet man mit diesen Werten

die drei Gleichungen entsprechend der Hartmannschen Interpolationsformel, so ergibt sich folgende Auflösung für s_0, C und λ_0:

$$s_0 = \frac{s_2(\lambda_1 - \lambda_2)(s_3 - s_2) - s_3(\lambda_2 - \lambda_3)(s_2 - s_1)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(s_3 - s_2) - (\lambda_2 - \lambda_3)(s_2 - s_1)}$$

$$C = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)(s_1 - s_0)(s_2 - s_0)}{s_2 - s_1}$$

$$\lambda_0 = \lambda_1 - \frac{C}{s_1 - s_0} = \lambda_2 - \frac{C}{s_2 - s_0} = \lambda_3 - \frac{C}{s_3 - s_0}.$$

Später schlugen Schniederjost[5]) u. a. denselben Weg ein.

Heinrich Konen fand bei seinen spektralanalytischen Untersuchungen mit einem Quarzspektrographen, daß „zum mindesten bei dem von ihm benutzten Instrumente" die vereinfachte Formel nicht genügte und in der Tat weisen die von ihm hiermit vorgenommenen Wellenlängenberechnungen grobe Abweichungen von 0,1 bis über 1,0 A.-E. von den wahren (mit dem Gitter ermittelten) Wellenlängenmessungen auf. Konen fand als besten Wert für $\alpha = 1{,}5$ und Wilhelm Huppers führte hiermit 1913 am Konenschen Quarzspektrographen neue Messungen im Bogenspektrum einiger Metalle aus[6]) (insbesondere am Kupfer, Silber usw., allerdings nicht in dem Bezirke des kürzesten Ultraviolett).

Um diese für die Spektrometrie nicht unwichtige Frage näher zu studieren, habe ich neuerdings im direkten Anschluß an das internationale System eine Anzahl kurzwelliger ultravioletter Metallspektren, insbesondere Kupfer, Silber, Gold, Aluminium, im Gitterspektrum genau gemessen. Die letzte Aluminiumlinie λ 1889 trat deutlich genug im Gitterspektrum hervor, um als Anschlußlinie für die Rungeschen Messungen im Vakuumgitterspektrographen zu dienen, welche unter sich große Genauigkeit besitzen; ich habe diese Messungen wegen ihrer Wichtigkeit wiederholt und hiermit gute Standards in dem gesamten, mit Quarzapparaten an der Luft zugänglichen äußersten Ultraviolett ermittelt, auf Grund welcher die Kontrolle der Richtigkeit der Formel

$$\lambda = \lambda_0 + \left(\frac{C}{s - s_0}\right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

möglich war. Meine Standards (Gitterspektrum) waren in der

Zone I: Kupfer 2104,71, 2043,71 und 1999,59;
Zone II: Kupfer 1999,59, Aluminium 1935,15,
Aluminium 1862,06.

Für die Zone I waren die Konstanten meines Quarzspektrographen:

$$\lambda^0 = 855{,}80,\ C = 404386{,}2,\ s_0 = 323{,}7864,$$

für die Zone II:

$$\lambda_0 = 836{,}86,\ C = 416678{,}1,\ s_0 = 358{,}3459.$$

Die beste Schärfe war auf die brechbarste Zone von λ 2100 bis 1862 gelenkt worden.

Es muß bemerkt werden, daß für jede Änderung der optischen Einstellung des Apparates (Drehung des Prismas auf ein anderes Minimum der Ablenkung), Veränderung der Schrägstellung der photographischen Kassette, Verstellen des Kollimators und des Kameraobjektivs sich die Konstanten des Apparates ändern und hiermit die Rechnungsformel beeinflussen.

Die von mir gewählte Einstellung ergab bei meinem Apparat eine befriedigende Übereinstimmung mit der vereinfachten Formel

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{C}{s - s_0},$$

und zwar in allen von mir untersuchten Zonen bei Verwendung der angegebenen mäßigen Intervalle, wie nachstehende Tabelle zeigt:

	Direkte Wellenlängenmessungen am Gitter (I. A.)	Wellenlängenmessungen am Quarzspektrographen — Berechnete Wellenlängen (I. A.)	Differenz
Kupfer	2104,71	—	—
„	2098,42	2098,38	— 0,04
„	2087,95	2087,97	+ 0,02
„	2085,23	2085,23	0,00
„	2078,66	2078,67	+ 0,01
Silber	2065,82	2065,82	0,00
Kupfer	2054,88	2054,90	+ 0,02
„	2037,04	2037,05	+ 0,01
„	2035,77	2035,77	0,00
„	1989,07	1989,08	+ 0,01
„	1979,18	1979,19	+ 0,01

Daraus geht hervor, daß bei meinem Spektrographen und der von mir benutzten Prismenstellung die vereinfachte Formel Messungsresultate ergab, welche von den genauen Werten der Befunde am Gitterspektrographen keine größeren Abweichungen gab, als den

Beobachtungsfehlern beim Ablesen der niemals geschnitten scharfen Kupferlinien entsprach.

Huppers hat gleichfalls Funkenlinien des Kupfers, Silbers und Aluminiums mit der komplizierteren Formel

$$\lambda = \lambda_0 + \left(\frac{C}{s - s_0}\right)^{\frac{1}{1,5}}$$

gerechnet; seine Messungen sind gut, immerhin zeigen aber seine Werte der Kupferstandards im Quarzspektrographen häufig ziemlich starke Abweichungen von den im normalen Gitterspektrum gemessenen, wie nachfolgende Stichproben erkennen lassen:

Messungen am Gitter (Eder)	Messungen im Quarzspektrographen (Huppers)
Cu = 2544,93 I. A.	2544,91
2506,42	2506,34
2489,62	2489,61
2473,45	2473,37
2400,13	2400,09
2369,88	2369,87
2294,35	2294,34
2228,84	2228,85
2179,36	2179,39
2148,91	2149,05
2122,91	2123,01
2104,71	2104,86

Es lag somit für mich kein Grund vor, bei der Berechnung der Messungsergebnisse an meinem Quarzspektrographen von der von mir akzeptierten, vereinfachten Formel abzugehen, da die hiermit von mir erzielte Genauigkeit mindestens dieselbe ist wie mit der komplizierten Formel.

Zum Ausmessen meiner Spektrumphotographien bediente ich mich einer neuen präzisen Teilmaschine, welche nach den Angaben Prof. Dr. H. Kaysers vom Mechaniker Wolz in Bonn hergestellt worden war und eine tadellose Schraube. von $^1/_3$ mm Ganghöhe besitzt.[7]) Mit dieser Teilmaschine, welche über mein Ansuchen von der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien in sehr dankenswerter Weise beschafft worden war, nahm ich meine neuen Messungen vor, da die Messung beim Bearbeiten größerer Strecken des

Spektrums, wie es beim Extrapolieren notwendig ist, etwas genauere Resultate ergab als der früher von mir benutzte Meßapparat.

Die richtige scharfe Einstellung im Spektrographen in diesem kurzwelligen Gebiete des prismatischen Spektrums kann nur empirisch durch systematisches Fokusieren mit dem Quarzobjektiv und genau kontrollierter Schrägstellung der Plattenkassette vorgenommen werden. Ist die Einstellung nicht präzise erfolgt, so erscheinen die stärkeren Linien abschattiert gegen die stärker brechbare Seite, was eine Fehlerquelle beim Ausmessen in sich schließt. Bei guter Fokusierung müssen die Silberlinien des Tripletts

$$\mathrm{Ag}\begin{cases}1932{,}76\\1932{,}33\\1931{,}75\end{cases}$$

scharf und klar aufgelöst sein. Die nahe beieinander stehenden kräftigen Hauptlinien des Goldes λ 1920,96 und 1918,92 müssen ihre schwachen Trabanten Au λ 1920,20 und 1917,58 deutlich zeigen, wofür eine Belichtungszeit von ungefähr $^1/_2$ Stunde bei einem kräftigen Funken (ohne Einschaltung eines Bergkrystallkondensators) genügt. Ferner müssen die Aluminiumlinien λ 1862,06, 1857,44 und 1853,96 deutlich und gut meßbar erscheinen.

Auf diese Weise ermittelte ich die wichtigsten Standards der Funkenspektren vom Kupfer, Silber, Gold, Aluminium und Kohlenstoff im brechbarsten Ultraviolett, in welcher Zone bisher keine geschlossene Linienreihe nach dem internationalen Wellenlängensystem vorlag.

I. Funkenspektrum des Kupfers.

Die von mir im April 1913 publizierten[8]) „Messungen im ultravioletten Funkenspektrum" enthaltenen Kupferstandards von λ 2544 bis 1979. Bei der neuerlichen Kontrolle dieser Wellenlängenmessungen mit der neuen Wolzschen Teilmaschine ergaben sich keine bemerkenswerten Korrekturen der Kupferlinien zwischen λ 2544,93 bis 2135,92; die extrapolierten Linien kürzerer Wellenlänge waren mit meiner älteren Teilmaschine um einige Hundertstel Ångströmsche Einheiten zu hoch gemessen worden und müssen auf Grund meiner neuen Messungen im regelmäßigen Verlauf um 0,01—0,06 A.-E. herabgesetzt werden. Ich teile die Ergebnisse dieser neuen Revision in nachfolgender Tabelle mit.

Funkenspektrum des Kupfers.

Wellenlängen nach dem internationalen System (Eder)	Intensität der Linien (i)		Bemerkungen
	im Gitter	im Quarzprisma	
*2135,91	$i = 3$	$i = 6$	Hauptlinie
2134,36	2	5	
2125,97	3	6	
*2122,91	3	6	
2117,33	2	5	
2112,01	2	5	
*2104,71	2	5	Hauptlinie
2098,42	2	4	unscharf
*2087,95	2	5	scharf
*2085,23	3	5	Hauptlinie
2080,03	—	1	
*2078,66	2	5	„
2077,01	—	1	
2069,88	—	1	
*2066,19	—	3	
*2062,42	—	2	
*2054,88	2	5	„
2054,35	—	1	
*2043,71	2	5	„
*2037,04	2	5	„
2035,77	2	5	„
2030,94	1	—	
2029,83	—	1	
2027,09	—	1	
*2025,40	2	5	„
*2016,77	—	2	
*2015,46	—	2	
2013,00	—	1	
*1999,59	2	5	„
*1989,07	1	5	„
*1979,18	1	5	„
1971,14	—	$^1/_2$	
*1969,73	—	3	
1958,57	—	—	
*1943,86	—	2	
1930,02	—	$^1/_2$	
1927,81	—	$^1/_2$	
1919,82	—	$^1/_2$	

II. Funkenspektrum des Aluminiums.

Das Funkenspektrum des Aluminiums zeigt geringere Schärfe der Linien als das Spektrum des Kupfers, Silbers und Goldes, weshalb die genaue Ausmessung Schwierigkeiten bereitet. Seit meiner im April 1913 erfolgten Mitteilung über die Ergebnisse meiner Messungen im Al-Spektrum erschien eine Publikation von Günther[9]), welche große Genauigkeit aufweist. Ich stelle Günthers Zahlen neben den von mir neuerdings gefundenen Messungsergebnissen in folgender Tabelle zusammen.

Funkenspektrum des Aluminiums.

Wellenlängen nach dem internationalen System (Eder)	Intensität der Linien (*i*)	Bemerkungen	Ältere Messungen im Vakuumspektrographen von Günther
*2263,43	*i* = 4	Sowohl im Quarz- als im Gitterspektrographen gemessen	2263,45 (Funke)
2210,03	2		2210,05 (Bogen)
2204,65	2		2204,63 (Bogen)
2174,02	2		2174,03 (Bogen)
2168,80	2		2168,81 (Bogen)
*1989,77	8		
*1935,15	7		
1930,33	2		
*1862,06	4		
1857,44	1		
*1853,96	3		

III. Funkenspektrum des Goldes.

Wellenlängen nach dem internationalen System (Eder)	Intensität der Linien (*i*)	Bemerkungen	Ältere Messungen im Vakuumspektrographen v. Handke
2081,98	*i* = 6		—
2044,47	3		—
*2000,63	5	Hauptlinie	—
1996,08	1		—
1991,15	1		—
*1988,85	2		—
*1977,32	4		—
1972,39	1		1973,3
*1957,72	2		1958,8
1955,82	1		—
1955,02	1		—
*1951,21	2		1952,4
*1948,05	2		1948,9
*1946,00	1		—
1943,92	1	Koinzidiert fast mit einer Cu-Linie	1944,7
1937,35	1		1938,6
1935,19	1		1935,1
*1931,34	1		1932,4
1930,31	1/2		—
1929,64	1/2		—
1929,04	1/2		—
*1924,75	1		1926,0
*1920,96	4	Hauptlinie	1922,4
1920,20	1		1920,0
*1918,92	4	„	1918,6
1917,58	1		—
*1903,91	2		1905,6
*1889,80	2		1891,1
*1886,34	2	Gute Standard	1887,6
*1879,13	2		1880,3
*1871,06	1		1872,6
*1861,06	1		1862,7

Das Funkenspektrum des Goldes liefert eine sehr wichtige Ergänzung in der Reihe der Standards im Anschluß an das Kupferspektrum. Die Linien zeigen befriedigende Schärfe. Umstehende Tabelle enthält die Liste dieser Linien.

IV. Funkenspektrum des Silbers.

Wellenlängen nach dem internationalen System (Eder)	Intensität der Linien (*i*)	Bemerkungen	Ältere Messungen im Vakuumspektrographen v. Handke
2084,27	*i* = 2		—
2080,92	2		—
2075,52	1		—
*2065,82	8	Hauptlinie	—
*2033,82	4		—
*2015,72	2		—
*2000,56	3	Gute Standard	—
1999,54	2		—
1998,45	1		—
1994,35	1		—
*1993,55	3		—
1986,26	1		—
1981,10	1		—
1976,28	1		—
*1975,15	2	„	—
*1966,09	1		1966,6
1960,09	1		1960,5
1958,48	1		1959,2
*1956,89	3	„	1957,2
1953,86	1		—
1952,26	1		1952,6
1952,00	1		—
1947,69	1		1947,8
*1945,51	2	„	1945,7
1944,60	1		1944,6
1942,93	1		—
1942,35	1		1942,5
*1932,76	2	„	1932,1
*1932,33	2		—
*1931,75	2		—
1924,63	1		—
*1916,30	4		1915,7
*1912,27	1		1911,9
*1907,77	1		1907,1
1898,13	1		1898,8
*1895,98	2	„	1897,4
*1893,30	2		1895,6
*1888,90	2	„	1888,1
*1879,63	3	„	1879,0
*1874,19	1		1874,2
*1872,70	3	„	1872,5
*1867,42	1		1871,8
*1866,36	1		1867,1
*1859,92	1		1860,0
*1858,20	1		1858,3
*1855,57	1		1855,9

Der Silberfunken ist etwas lichtärmer als der Funken des Goldes. Die Silberlinien in diesem kurzwelligen Bezirke zeigen gute Schärfe, während sie in der Gegend größerer Wellenlänge häufig ziemlich unscharf sind; deshalb gibt das Silber gute Standards für das kurzwellige Spektrum, um so mehr als die Silberlinien dicht stehen, wie aus umstehender Tabelle hervorgeht.

V. Zink.

Beim Funkenspektrum des Zinks fand ich bei meiner Revision meiner älteren Messungen etwas niedrigere Werte, als ich damals (April 1913, a. a. O.) angegeben hatte, und zwar:

Zn 2138,55 (internationales System)	$i = 3$	Umgekehrt
2104,34	2	
2102,19	4	
2099,97	5	Verbreitert
2096,88	2	
2087,28	2	
2079,04	2	
2070,08	1	
2064,24	4	
2061,92	4	Umgekehrt
2025,41	2	„

Diese lichtstarken Standards im Funkenspektrum des Zinks sind leicht zu erhalten und namentlich zufolge der im starken Zinkfunken stets auftretenden Umkehrungserscheinungen gut im Meßapparat zu fassen, so daß sie eine willkommene Ergänzung zu den vorhin angeführten Standards bilden.

VI. Kohle.

Das Funkenspektrum der Kohle (reine Retortenkohle) zeigt im äußeren Ultraviolett eine sehr charakteristische, wenn auch etwas unscharfe, starke Linie bei λ 1930, welche von einer etwas schwächeren undeutlichen Nebenlinie begleitet ist. Diese von mir und E. Valenta gefundenen Kohlenlinien wurden in unserem „Atlas typischer Spektren"[10]) nicht nur heliographisch abgebildet, sondern auch nach Rowlands Wellenlängensystem mit λ 1930,62 ($i = 2$) und 1930,12 ($i = 8$) gemessen.

K. Wolff[11]) beobachtete die starke Kohlenlinie bei seinen „Untersuchungen im äußersten Ultraviolett", wobei er mit einem Vakuumgitterspektrographen und mit Fluoritoptik (nach V. Schumann) arbeitete; er gibt an, daß die Kohlenlinie, welche er mit

1931,05 mißt, genau mit der an dieser Stelle vorfindlichen Aluminiumlinie zusammenfällt.

Ich nahm neuerliche Messungen dieser fraglichen Linien mit Bezug auf das „Internationale System“ vor und fand für die Kohlendoppellinie

$$C = \begin{cases} 1930{,}58 \ (i = 2) \\ 1930{,}07 \ (i = 8), \end{cases}$$

während die Aluminiumlinie auf meinen Spektrumphotographien bei λ 1930,33 lag. Es liegt also keine Koinzidenz der Kohlen- und Aluminiumlinie vor.

Die Kohlenhauptlinie λ 1930 tritt stets auf, wenn man Funkenspektren verschiedener Elemente auf Kohlenelektroden erzeugt, und deshalb ist die Kenntnis dieser Linie für den Spektroskopiker von Interesse.

Anmerkungen.

1) Aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXXIII. Abt. IIa. 1914. (Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1914.)

2) Eder, diese Sitzungsber., **122.** Abt. IIa, März 1913.

3) Publikationen des astrophysikal. Observatoriums in Potsdam, Nr. 42, Anhang zum XII. Bd., 1898; auch Astronom. Nachrichten **155.** Nr. 3702—3704, S. 81. 1901.

4) Eder und Valenta, Normalspektren einiger Elemente zur Wellenlängenbestimmung im äußersten Ultraviolett (Denkschriften der Kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, 13. Juli 1899); abgedruckt in Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1905. S. 381.

5) Schniederjost, Beiträge zur Kenntnis der Spektra von Wasserstoff, Helium, Luft usw. im Ultraviolett. Halle 1904.

6) Zeitschr. f. wiss. Photogr. Bd. XIII. 46. 1913.

7) Die genaue Beschreibung dieses Apparates, siehe H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. I. 645. 1900.

8) Diese Sitzungsber. **123.** Abt. IIa. 609. März 1913; auch Zeitschr. f. wiss. Photogr. 1913.

9) Zeitschr. f. wiss. Phot. **13.** 13. 1913.

10) J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren, Wien 1911.

11) Ann. der Physik **42.** 825. 1913.

Über den kontinuierlichen Grund in den Bunsenflammenspektren der Alkalimetalle.

Von Heinrich Theissen.

(Fortsetzung aus Heft 4.)

Ähnliche Erscheinungen, wie ich sie hier für die *D*-Linien und das Natriumspektrum ausführlich beschrieben habe, zeigen sich bei sämtlichen obengenannten Hauptserienlinien der Alkalimetalle. Am stärksten nach den *D*-Linien erscheint die Aureole ausgebildet bei dem roten Kaliumpaar bei $\lambda = 7699—65$ und zwar bedeutend stärker beim Prismenspektrum als bei der mit dem kleinen Transmissionsgitter erhaltenen Photographie. Dies ist wieder auf die größere Intensität der Linien selbst im ersteren Falle zurückzuführen, wo die Dispersion so klein ist, daß die beiden Linien nicht mehr getrennt werden und so eine gemeinsame starke Aureole bilden, während das Gitter sie gut trennt und ihre Intensität dadurch schwächt. Auch hier zeigt sich sehr deutlich das Gouysche Verhältnis. Denn wenn auch die Intensität der Linien im Falle des Prismenspektrums eine bedeutend stärkere ist, als das Gitter sie liefert, so ist jedoch der Unterschied zwischen den Aureolen in beiden Fällen verhältnismäßig noch sehr viel größer, wie das den Gouyschen Berechnungen entspricht. Weniger stark tritt die Aureole hervor bei dem violetten Kaliumpaar, entsprechend der bedeutend geringeren Intensität derselben. Von den Hauptserielinien der drei übrigen Metalle dieser Gruppe zeigen noch die rote Lithiumlinie, für die auch Lenard einen „Hof“ beobachtet hat, sowie das blaue Cäsiumpaar eine gut sichtbare Aureole, während das violette sowie das rote Rubidiumpaar nur eine Andeutung einer solchen erkennen lassen. Ausführlicheres über die einzelnen Linien wird weiter unten bei der Beschreibung der verschiedenen Photographien gesagt werden.

§ 6. Ich habe im vorstehenden auf Grund der experimentellen Ergebnisse meiner Untersuchungen die sog. „Höfe“ der Hauptserienlinien in den einzelnen Alkalispektren als Resultat von Diffusionserscheinungen im Innern des Spektralapparates angesprochen. Ein nach meiner Ansicht entscheidender Versuch wäre nun der, das von der Natriumflamme — um wieder das Beispiel der *D*-Linien zu benutzen — ausgehende Licht vor seinem Eintritt in den Spalt

durch ein Medium zu schicken, das an der Stelle der *D*-Linien einen schmalen Absorptionsstreifen besitzt, für alles andere Licht dagegen gut durchlässig ist. Diese Ausblendung der Linien selbst müßte nach Gouy und Lenard ohne jeden Einfluß auf die Helligkeit des „Hofes“ der *D*-Linien bleiben, während nach meiner Auffassung gerade umgekehrt mit den *D*-Linien auch ihre Aureole verschwinden müßte. Eine solch ideale absorbierende Lösung herzustellen, ist mir jedoch bisher nicht gelungen. Eine Lösung von Cyanin in Alkohol und Wasser liefert zwar einen je nach Konzentration der Lösung mehr oder minder breiten Absorptionsstreifen im Gelborange; jedoch ist dieser stets so breit, daß neben den *D*-Linien auch ein beträchtliches Stück des Lichtes kleinerer und größerer Brechbarkeit ausgelöscht wird. Einige andere Mittel, die Lenard angibt, um die Hauptlinien verschwinden zu lassen, ein Okular mit Schieberblende, welches gestattet, beliebige, begrenzte Teile des Spektrums für sich allein zu beobachten, verschiebbare, berußte Drähte in der Bildebene der Okularblende, welche die Linie verdecken können, oder endlich Auslöschung der Linien durch Interferenz mittels zweier Nicolschen Prismen, zwischen welche das Spektroskop zu stehen kam, und eines Gipskeiles von veränderlicher wirksamer Dicke waren gleichfalls für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar, da es ja darauf ankam, um eine Zerstreuung des Lichtes der betreffenden Linie im Innern des Apparates zu vermeiden, es nicht erst in das Kollimatorrohr eindringen zu lassen. Dies wurde jedoch mit gutem Erfolge durch eine einfache Abänderung der Lenardschen Versuchsanordnung zur Auslöschung der Hauptlinien mittels Interferenzstreifen erreicht. Während Lenard das Spektroskop zwischen die Nicols brachte, benutzte ich die Anordnung: Nicol—Quarzzylinder—Nicol—Spalt. Durch geeignete Drehung der Nicols konnten die Interferenzstreifen so verschoben werden, daß einmal die Kante nach Blau, dann die Kante nach Rot hin scharf mit den *D*-Linien abschnitt. Bis zum folgenden Interferenzstreifen war dann jedesmal ein solcher Abstand, daß ein ziemlich breiter Teil des Grundes an beiden Seiten der *D*-Linien gut zu beobachten war. Hierbei zeigte sich, daß die Helligkeit dieses Grundes sich ganz bedeutend verminderte, sobald die Linien selbst durch den Interferenzstreifen ausgelöscht wurden. Dieses Resultat entspricht aber durchaus meiner Auffassung und findet nur durch sie eine befriedigende Erklärung.

Ebenso scheint mir ein weiterer diesbezüglicher Versuch, bei

dem ich den Natriumdampf selbst als absorbierendes Mittel benutzte, von besonderer Bedeutung zu sein. In einen luftleer gemachten Hartglaskolben wurde Natriummetall mittels eines von Elster und Geitel[27]) angegebenen Verfahrens in möglichster Reinheit eingeführt. Dieser Kolben wurde vor den Spalt des Spektroskops gestellt und mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Ließ man jetzt durch den sich bildenden Natriumdampf das weiße Licht eines Nernstbrenners in das Spektroskop einfallen, so erhielt man das bekannte Absorptionsspektrum des Natriums. Dieses zeigt aber in der Umgebung der D-Linien keinerlei Absorption, woraus sich ergibt, daß der „Hof“ der D-Linien nichts absorbiert. Wenn man also an die Stelle des Nernstbrenners eine intensive Natriumflamme bringt, so müßte dieser „Hof“, wenn er ein besonderer Teil des Spektrums wäre, mit nahezu der gleichen Intensität auftreten, wie bei direkter Beobachtung. Nun zeigt aber das Experiment, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr die Umgebung der D-Linien, wenn die Dampfdichte im Kolben groß genug ist, völlig dunkel wird und nur die in der Flamme sehr breiten D-Linien selbst mit je einem dunkeln Absorptionsstreifen in der Mitte schwach zu sehen sind. Dieses Resultat war aber nach meiner Auffassung vorauszusehen. Denn da hiernach die Aureole der D-Linien kein für sich bestehender Teil des Spektrums, sondern nur diffus zerstreutes Licht von der Wellenlänge der D-Linien selbst ist, kann selbstverständlich in der Umgebung der D-Linien keine Aureole auftreten, wenn das Licht der Linien selbst zum größten Teile absorbiert wird.

Ein einfacher, jedoch sehr beweiskräftiger, ja nach meiner Ansicht eindeutiger Versuch ist weiterhin der folgende. Mittels des am Krüßschen Spektralapparat befindlichen Okularspaltes konnte ein schmaler Streifen des Grundes in der Umgebung der D-Linien so herausgenommen werden, daß die D-Linien selbst dabei ausgeblendet blieben. Ist nun meiner Annahme gemäß der Grund zu beiden Seiten der D-Linien durch Überlagerung des schwachen kontinuierlichen Natriumspektrums von dem an den Glasstücken des Apparates diffus zerstreuten Licht von der Wellenlänge der D-Linien entstanden, so mußte sich dies durch nochmalige spektrale Zerlegung des ausgeblendeten Streifens nachweisen lassen. Es wurde deshalb an Stelle des Okulars ein Taschenspektroskop an dem Apparate angebracht, bei dem also der ausgeblendete schmale Streifen als Lichtquelle diente. Hierbei ergab sich in der Tat, daß neben einem dem jeweils ausgeblendeten Teile des eigentlichen kontinuier-

lichen Grundes zukommenden Spektralstreifen stets auch die *D*-Linien selbst in dem sekundären Spektrum deutlich auftraten. Drehte man das Okularrohr des Spektralapparates, so daß der ausgeblendete Streifen nach Blau bzw. Rot hin wanderte, so wurden die *D*-Linien im sekundären Spektrum allmählich schwächer, während der Streifen des kontinuierlichen Grundes annähernd die gleiche Intensität beibehielt. Bei ca. $\lambda = 5200$ bzw. $\lambda = 6300$ endlich verschwanden die *D*-Linien gänzlich, ein Zeichen dafür, daß von diesen Grenzen ab weiter nach Blau oder Rot hin der Grund kein Licht ihrer Wellenlänge mehr enthielt. Dieses Ergebnis spricht nach meiner Ansicht überzeugend für meine Auffassung, so daß mir eine andere Deutung nicht wohl möglich erscheint.

Ein weiterer Umstand, der für meine Auffassung von der Natur der „Höfe" spricht, ist der, daß es bisher nicht gelungen ist, eine derartige Erscheinung mit dem Konkavgitter zu photographieren. Bei der großen Intensität, die der kontinuierliche Grund z. B. auf den Aufnahmen von Natrium und Kalium mit einem Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius in dem Atlas von Konen und Hagenbach — ein Teil der Originalphotographien liegt mir vor — besitzt, wäre es sehr verwunderlich, daß auf diesen Aufnahmen nichts von derartigen „Höfen" zu sehen ist, wenn diese der Auffassung Gouys und Lenards gemäß einen besonderen Teil des Spektrums bildeten. Wenn man sie jedoch durch Diffusionserscheinungen entstanden auffaßt, ist es nur natürlich, daß sie bei Aufnahmen mit dem Konkavgitter, wo jegliches zerstreuende Material fehlt, nicht vorhanden sind. Gewiß zeigen auch auf den Konkavgitteraufnahmen einzelne Linien eine ziemlich starke Verbreiterung; es ist dies aber eine längst bekannte häufige Erscheinung, die des öfteren eingehend untersucht worden ist. So können sehr intensive Linien z. B. beim Magnesium im Bogen unter Umständen mehrere 100 A.-E. breit werden. In der Bunsenflamme ist jedoch die Temperatur zu niedrig, als daß, abgesehen vielleicht von explosionsartigen Verbrennungen, z. B. von Kalium- oder Natriummetall, sich Spektrallinien so stark verbreitern könnten. Hierauf kann man also die Entstehung der „Höfe" nicht wohl zurückführen und ist dies auch sicherlich nicht von den obigen Autoren gemeint.

Man könnte weiter daran denken, ob nicht anomale Dispersion bei der Bildung der „Höfe" beteiligt sein könne. Von zahlreichen Autoren, so neuerdings wieder von Julius und van der Plaats[28]), ist bei der Untersuchung von verschiedenen Substanzen auf ihre

anomale Dispersion die Beobachtung gemacht worden, daß sich für den Fall, daß der Strahl eine selektiv absorbierende Substanz durchsetzt, zu jeder Seite von Absorptionslinien, an denen anomale Dispersion auftritt, Ausbiegungen in entgegengesetzter Richtung, sogenannte „Flügel“ bilden. Es wäre im Prinzip nicht unmöglich, daß auch z. B. bei den *D*-Linien, indem die Flamme durch ihre Schichtung gleichsam als Prisma wirke, etwas Ähnliches stattfinden könnte; jedoch läßt auch hier wieder der quantitative Effekt eine solche Erklärung nicht zu. Außerdem müßten sich diese „Flügel“ gleichfalls mit dem Konkavgitter erhalten lassen, was aber durch die Aufnahmen nicht bestätigt wird.

Die von Lenard eingeführte Bezeichnung „Hof“ ist in neueren Publikationen mehrfach übernommen und teilweise auch als Ausdruck für gewöhnliche Verbreiterung von Spektrallinien angewendet worden. Daß dies nicht angeht, liegt auf der Hand; vielmehr ist scharf zu unterscheiden zwischen einer solchen gewöhnlichen Verbreiterung von intensiven Linien, die schon seit den Anfängen der Spektralanalyse bekannt ist, und den zuerst von Gouy für die *D*-Linien beobachteten oben definierten sogenannten „Höfen“, mag man diese im Sinne Lenards oder in meinem Sinne interpretieren. In letzterem Falle, d. h. bei einer Deutung meiner Auffassung gemäß, kann man bei Konkavgitterspektren niemals von „Höfen“ sprechen, da dabei alle Voraussetzungen zur Bildung derselben fehlen. Andererseits müssen bei Beobachtung mit dem Prismenspektroskop nach meiner Annahme alle intensiven Linien von einem Hofe (im letzteren Sinne) begleitet sein, was in der Tat der Fall ist.

§ 7. Unabhängig von diesen im vorstehenden eingehend diskutierten „Höfen“ der Hauptserienlinien zeigen die Spektra aller fünf Alkalimetalle bzw. ihrer Salze ein mehr oder weniger intensives sogenanntes „kontinuierliches Spektrum“. Die Frage, ob dieses kontinuierliche Spektrum jeweils dem Metall selbst zuzuschreiben ist, oder aber ein Verbindungsspektrum darstellt, ist bis heute noch nicht hinlänglich geklärt. Die meisten Beobachter weisen es dem Metall selbst zu. Schon Kirchhoff und Bunsen[29]) finden das kontinuierliche Spektrum in den verschiedensten Flammen, welches Salz sie auch zur Einführung benutzten. Sie ziehen daraus den naheliegenden Schluß, daß es stets die Dämpfe der freien Metalle seien, welche diese Spektra hervorbringen. Demgegenüber weist aber Mitscherlich[30]) darauf hin, daß die von Kirchhoff

und Bunsen benutzten Flammen ausschließlich Sauerstoffflammen gewesen seien, so daß die Möglichkeit bestehe, daß diese vermeintlichen Metallspektren in Wirklichkeit Oxydspektren darstellen. Jedoch spricht er sich auf Grund besonderer Versuche, auf die hier nicht eingegangen werden kann, bezüglich der Alkalimetalle speziell für die Kirchhoff-Bunsensche Auffassung aus. Diese wird denn auch, wie bereits erwähnt, heute noch von den meisten Forschern vertreten. Ablehnend verhielt sich lange Zeit vor allem Fredenhagen[31]), der auf Grund seiner, auch bereits von Mitscherlich gemachten Beobachtungen, daß die Alkalimetalle in der Chlorwasserstoffflamme überhaupt kein sichtbares Spektrum geben, während die wasserstoffreiche Bunsenflamme dieselben Spektren liefert, wie die wasserstoffarmen Kohlenoxyd-Sauerstoffflammen, ein Hydridspektrum somit nicht in Betracht kommt, sowohl die charakteristischen Linien der Hauptserie als auch den kontinuierlichen Grund als Oxydspektren auffaßte.

Meine Versuche bestätigen nun auch durchaus, daß die Mannigfaltigkeit der Verbindungen, in denen die Metalle in die Bunsenflamme eingeführt wurden, abgesehen von geringen Intensitätsunterschieden, die sich durch die verschiedene Flüchtigkeit der benutzten Salze erklären, auf die Spektren ohne merklichen Einfluß ist. Wo sich kleine Verschiedenheiten zeigen, werden sie weiter unten bei der Besprechung der einzelnen Aufnahmen erwähnt und diskutiert werden. Photographische Untersuchungen über die Frage, ob das von Fredenhagen und anderen beobachtete Verschwinden der charakteristischen Alkalimetallspektren in der Chlorwasserstoffflamme für das ganze Spektrum, d. h. für das ultraviolette und ultrarote Gebiet und speziell auch für den kontinuierlichen Grund gilt, habe ich einstweilen nicht durchführen können. Vielleicht wäre die Bemerkung Fredenhagens, daß „das schwache kontinuierliche Spektrum der Chlorwasserstoffflamme etwas verstärkt erschien“[32]), wenn Kalium- oder Natriumdampf eingeführt wurde, in entgegengesetztem Sinne zu deuten.

Wie bereits mehrfach erwähnt, haben die sämtlichen fünf Alkalimetalle einen kontinuierlichen Grund, der sich unter Umständen zu großer Intensität steigert. Um nun über diesen kontinuierlichen Grund eine möglichst vielfältige Untersuchung anzustellen, wurde eine große Anzahl von Photographien hergestellt. Die Spektra der verschiedensten Verbindungen der einzelnen Alkalien wurden bei verschiedener Belichtungsdauer und unter Be-

nutzung verschiedener Plattensorten teils mit weit geöffnetem, teils mit engerem Spalte photographiert. Besonders berücksichtigt wurde hierbei der rote und nahe ultrarote Teil bis ca. 9500 A.-E., da gerade dieser Bereich zwar von verschiedenen Beobachtern nach darin auftretenden Linien durchforscht ist, bezüglich des kontinuierlichen Grundes jedoch meines Wissens noch nicht untersucht worden ist.

Im folgenden soll nun eine möglichst genaue Beschreibung der einzelnen Aufnahmen und Diskussion der Ergebnisse für jedes Metall gesondert gegeben werden.

Natrium.

§ 8. Zur Erzeugung der Flamme wurde besonders häufig das Bromid verwendet, das sehr leicht verdampft und daher ein äußerst helles Spektrum liefert. Eine gleichfalls recht gute Helligkeit ergaben auch das Chlorid und Jodid, während das Phosphat, Karbonat und Fluorat minder flüchtig waren und auch bei bedeutend verlängerter Expositionszeit den kontinuierlichen Grund nur andeutungsweise hervortreten ließen. Das Metall selbst, in kleinen Eisenblechschiffchen in die Flamme eingeführt, ist, wie auch Hartley[33]) in der Knallgasflamme gefunden hat, anscheinend zur Erzeugung des kontinuierlichen Grundes ungeeignet, da es bei seiner außerordentlich intensiven Helligkeit zwar schon bei kurzer Expositionszeit stark verbreitete D-Linien mit äußerst starker Aureole, aber einen nur sehr schwachen kontinuierlichen Grund gibt. Zudem zeigte sich das Metall stets durch Spuren von Kalium verunreinigt, was durch das Auftreten des roten Paares der Hauptserie erwiesen wurde. Hierdurch wurde sicher auch der Grund im Blauviolett erheblich beeinflußt, wenn auch die violetten Hauptlinien des Kaliums selbst nicht zu sehen waren. Da es mir aber darauf ankam, wenn möglich, die Hartleyschen Banden im Grunde des Natriums zu erhalten, und Hartley sie in den heißen Flammen nur bei möglichster Reinheit des Spektrums nachweisen konnte, durfte das zur Erzeugung des Spektrums benutzte Material keine merkliche Verunreinigung enthalten. Diesen Ansprüchen entsprach besonders gut das Bromid, das also neben den obigen Vorzügen sich auch in dieser Beziehung als besonders brauchbar erwies. Bei Benutzung dieses Salzes zur Erzeugung der emittierenden Flamme erhielt ich denn auch einige sehr gute Aufnahmen, von denen eine, als be-

sonders gut die Einzelheiten zeigend, weiter unten bei der Beschreibung des Spektrums zugrunde gelegt ist.

Der kontinuierliche Grund im Natriumspektrum erstreckt sich von ca. 6500—3500; jedoch ist die untere Grenze, wie auch bei den übrigen vier Elementen, deshalb nicht maßgebend, weil bei meiner Anordnung der Apparate die Linsen sowohl wie das Prisma aus Glas bestanden und deshalb alles etwa noch vorhandene Licht unterhalb $\lambda = 3500$ A.-E. absorbierten. Man möge deshalb mit größerer Genauigkeit anstatt dessen die Resultate der Beobachter einsetzen, die mit Quarzapparaten gearbeitet und die untere Grenze des kontinuierlichen Grundes bis beinahe $\lambda = 3000$ heruntergesetzt haben. Das Maximum des Grundes ist, wenn man von der durch die Aureole der D-Linien enorm gesteigerten Intensität desselben in der Umgebung dieser Linien absieht, bei ca. $\lambda = 4500$ bis etwa 4000 anzusetzen; es erstreckt sich also über einen ziemlich weiten Bereich, innerhalb dessen die Helligkeit, soweit man dies ohne photometrische Ausmessung der Platte bestimmen kann, angenähert konstant ist. Zwischen den Grenzen $\lambda = 5000$ und 3800 ist der Grund von einer großen Anzahl von verwaschenen Banden durchzogen, die sehr enge zusammenliegen und nach kürzeren Wellen hier verlaufen. Es ist wohl nicht zu zweifeln, daß diese Banden mit denen, die Hartley in den heißen Flammen gefunden hat, identisch sind. Mehrere Versuche, die Banden unter Benutzung des größeren der mir zur Verfügung stehenden Transmissionsgitters weiter zu trennen, und dadurch einer einigermaßen genauen Ausmessung zugänglich zu machen, mißlangen trotz einer auf mehrere Stunden ausgedehnten Belichtungsdauer wegen der geringen Lichtstärke des Grundes überhaupt wie insbesondere der obigen Bandenstruktur, so daß von einer anfangs geplanten Aufnahme durch ein größeres Konkavgitter Abstand genommen werden mußte. Zweifellos würden sich bei größerer Dispersion und sehr engem Spalt die Banden schärfer getrennt erhalten lassen, jedoch ist dem wegen der an sich schon relativ geringen Helligkeit des Grundes und des starken Verwaschens der Banden bei allzulanger Belichtungsdauer sehr bald eine Grenze gesetzt. Aus demselben Grunde ist eine genaue Vergleichung dieses Emissionsbandenspektrums mit dem Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum des Natriumdampfes, die eventuell eine Übereinstimmung desselben mit den von Wood u. a. sorgfältig gemessenen Absorptionsbanden ergeben könnte, kaum durchführbar, so erwünscht und für die Aufklärung der

Natur des Natriumspektrums bedeutungsvoll ein solches Ergebnis auch wäre.

Bevor ich nun eine tabellarische Übersicht über die von den verschiedenen benutzten Salzen des Natriums erhaltenen Photographien gebe, soll zunächst, wie auch weiterhin bei den übrigen vier Alkalien, zur besseren Vergleichung eine Tabelle der hauptsächlichsten früheren Messungen und Beobachtungen vorangehen, die ich zum Teil den entsprechenden von H. Konen verfaßten Artikeln in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Band V und VI, entnehme. Die von verschiedenen Beobachtern im Ultraviolett gefundenen Linien sind bei den folgenden Zusammenstellungen weggelassen, da sie für meine Untersuchungen nicht in Betracht kommen. Die früheren Messungen legen sämtlich den größeren Wert auf die charakteristischen Linien, während meine Beobachtungen sich zur Hauptsache auf den jeweils auftretenden „kontinuierlichen Grund" beziehen und nur im ultraroten Bereich auch den Linien größere Beachtung sehenken.

Tabelle 1. Linien.

de Watteville	Eder u. Valenta	Auerbach
5896	5896	5896
90	90	90
5688	—	—
82	—	—
4983	—	—
79	—	—
4669	—	—
65	—	—

Einige weitere Linien des Natriumspektrums liegen im Ultraviolett.

Tabelle 2. Kontinuierliches Spektrum.

Beobachter	Bereich	Bemerkungen
Eder u. Valenta	6000—3100	Maximum bei 4400
Konen u. Hagenbach	5500—3300	„ „ 4400
Leder	6500—4700	„ „ 5890, wo der „Hof" der *D*-Linien seine größte Intensität erreicht
Hartley	6020—3320	Darin diffuse Emissionsbanden zwisch. 4800—3700

Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, spielt bei den Angaben über die oberen Grenzen des kontinuierlichen Grundes die Empfindlichkeit

der benutzten Platten eine große Rolle, während die von Leder angegebene untere Grenze durch die okulare Beobachtung bedingt ist.

Ich habe an Linien des Natriums die sämtlichen von de Watteville angegebenen auf einzelnen Photographien erhalten. Es läßt dies, besonders wenn man die bedeutend kürzere Belichtungsdauer bei meinen Aufnahmen gegenüber denen de Wattevilles beachtet, auf sehr gute Helligkeit der Lichtquelle, wie auch auf gute Lichtstärke der gesamten Apparatanordnung schließen.

In der folgenden Tabelle ist wie bei allen weiteren hinter der Nummer der Platte durch ein *P* bzw. *G* jedesmal angedeutet, ob es sich um ein Prismen- oder Gitterspektrum handelt.

Tabelle 3. Natrium.

Nr. der Platte	Verbindung	Belichtungszeit	Linien	Kontinuierl. Spektrum	Bemerkungen
3 *G*	Metall	12^m	*D*-Linien, stark verbreitert	Die Aureole d. *D*-Linien ist äußerst stark; der Grund im Blauviolett ist schwach	Durch Kalium verunreinigt
6 *P*	Chlorid	30^m	5896—5890 5688—5682	Die Aureole d. *D*-Linien ist gut zu sehen; im Blauviolett Spuren von Banden	—
1 *G*	Bromid	40^m	*D*-Linien	Der Grund ist im Bereich von 3800—4800 in eine große Zahl von diffusen Banden aufgelöst	Genaueres s. u.
5 *G*	Desgl.	50^m	5896—5890 688— 682 4983—4973 669— 665	Wie Platte Nr. 6	Viridinplatte
7 *G*	Jodid	35^m	5896—5890 688— 682	Der Grund ist sehr schwach	—
2 *P*	Phosphat	$1^h\ 15^m$	*D*-Linien	Desgl.	Verunreinigt durch Kalium
4 *P*	Fluorat	$1^h\ 15^m$	*D*-Linien	Desgl.	(Verunreinigt durch Kalium)

Besondere Beachtung bezüglich des Grundes verdient die Platte Nr. 1. Sie ist eine Schleußnersche „Viridinplatte"; die *D*-Linien sind als ziemlich dicke Linie zu sehen und liegen ungefähr an der Empfindlichkeitsgrenze der Platte. Die Flamme wurde so auf den Spalt projiziert, daß ihr ganzes Bild denselben gerade erfüllte. Das Spektrum zeigt daher in seinem unteren Teile die charakteristischen „Kohlenwasserstoffbanden" des blauen Konus der Bunsenflamme. Auch die beiden Nebenserienpaare bei $\lambda = 4983—79$ und $4669—65$

sind in diesem Teile als schwache, verwaschene Linien zu sehen. Der dem mittleren Teile der Flamme entsprechende Streifen des Spektrums zeigt im Bereiche von ca. 4800—3800 sehr diffuse Banden, deren ich 34 gezählt habe. Es hat den Anschein, als ob diese Banden ein schwaches kontinuierliches Spektrum überlagern, in welchem Falle man es also mit einem weiteren für sich bestehenden Teile des Natriumspektrums zu tun hätte. Das Phosphat und Fluorat lieferten eine zu geringe Helligkeit der Flamme, als daß man trotz verlängerter Expositionszeit befriedigende Aufnahmen hätte erwarten können. Außerdem zeigten sie sich durch Kalium und Lithium verunreinigt.

Lithium.

§ 9. Das Lithiumspektrum ist das linienärmste von allen Alkalien. Bei okularer Beobachtung ist zunächst nur die rote Linie bei $\lambda = 6708$ sichtbar, jedoch haben schon Kirchhoff und Bunsen nachgewiesen, daß unter günstigen Umständen auch die Linie bei $\lambda = 6103$ im Bunsenbrenner sichtbar sein kann. Bei photographischer Untersuchung treten noch einige Linien im Violett und Ultraviolett hinzu, so daß de Watteville bei sehr langer Expositionszeit im ganzen 11 Linien, davon 6 im sichtbaren Teile des Spektrums, im Bunsenbrenner nachweisen konnte. Der kontinuierliche Grund ist beim Lithium außerordentlich schwach und daher von manchen Beobachtern nicht gesehen worden. Hartley hat ihn in der Knallgas-Gebläseflamme ähnlich wie den des Natriums in eine große Anzahl von engen Banden aufgelöst. Dies ist mir trotz bedeutend verlängerter Belichtungszeit in der Bunsenflamme nicht gelungen, da der Grund stets so lichtschwach blieb, daß derartige Einzelheiten, falls etwa vorhanden, nicht zu erkennen waren.

Es folgen nun zunächst die Messungen einiger früherer Beobachter. Die im Ultraviolett gefundenen Linien habe ich bei der Aufzählung wieder fortgelassen.

Tabelle 4. Linien.

Bunsen	Lecoq	Eder u. Valenta	de Watteville
6708	6708	6708	6708
6101	6102	6103	6103
—	—	—	4972
—	4602	4602,4	4602
—	—	—	4273
—	—	—	4132
—	—	—	3915

Tabelle 5. Kontinuierliches Spektrum.

Beobachter	Bereich	Bemerkungen
Eder u. Valenta	4800—3600	Trotz 24stündiger Exposition sehr schwach
Konen u. Hagenbach	4500—3800	Sehr schwach
Hartley	4600—3200	Darin zwischen 4677—3610 enge Banden

An Linien des Lithiums habe ich nicht alle von de Watteville erhaltenen nachweisen können. Die Ursache hiervon liegt wohl an der bedeutend kürzeren Belichtungsdauer, sowie vielleicht auch darin, daß es bei der Einführung des Salzes in die Flamme mittels Platinschiffchen nicht möglich war, den blauen Konus der Bunsenflamme, in dem de Watteville gerade die meisten seiner Linien erhalten hat, mit hinreichend dichtem Dampfe zu erfüllen. Im Ultrarot habe ich die einzige im Bogen vorhandene Linie der II. Nebenserie bei 8127 auf meinen Photographien nicht erhalten, wie sie auch von Lehmann trotz sehr langer Exposition nicht gesehen worden ist. Der schwache kontinuierliche Grund erstreckt sich im Rot bis ca. 7000.

Tabelle 6. Lithium.

Nr. der Platte	Verbindung	Belichtungszeit	Linien	Kontinuierl. Spektrum	Bemerkungen
2 *G*	Chlorid	$1^h\ 30^m$	6708 6102 4602 4132	Die Hauptserienlinie 6708 zeigt eine deutliche Aureole. Der kontinuierl. Grund erstreckt sich von ca. 7000—3600	Verunreinigt durch Natrium und wenig Kalium
1 *P*	Nitrat	$1^h\ 30^m$	6708 6102 4602	Desgl. Der Grund ist etwas schwächer	Verunreinigt durch Natrium
3 *G*	Jodid	2^h	Wie Nr. 2	Wenig stärker wie bei Nr. 2	Desgl.
4 *P*	Chlorid	$1^h\ 30^m$	Wie Nr. 1	Der Grund ist sehr schwach	Desgl.
5 *G*	Nitrat	2^h	Desgl.	Die Aureole der Linie 6708 ist ziemlich stark; sonst wie Nr. 2	Desgl.

Kalium.

§ 10. Als besonders geeignet zur Erzielung einer guten Helligkeit erwies sich das Jodid, das auch von Leder als sehr rein und flüchtig befunden wurde. Ebenfalls gut brauchbare Aufnahmen

wurden mit dem Jodat, Chlorid, Chlorat und Nitrat gemacht. Die übrigen benutzten Salze lieferten weniger gute Resultate. Der kontinuierliche Grund ist beim Kalium von allen Alkalien am stärksten ausgeprägt und daher auch photographisch sehr leicht erhältlich. Er erstreckt sich von 3600 über die als Verunreinigung stets auftretenden *D*-Linien hinaus bis etwa 8100 ins Rot hinein. Ein flaches Maximum ist bei ca. 4900—4600 zu beobachten. Wie im Grunde des Natriumspektrums zeigen sich auch beim Kalium eine große Anzahl von engen Banden im Blauviolett. Sie sind etwas schärfer und weiter getrennt als beim Natrium und daher auch photographisch leichter zu erhalten; jedoch sind auch sie immer noch zu diffus, als daß sie einer exakten Ausmessung zugänglich wären. Sie erstrecken sich beginnend bei etwa 4800 bis an die untere Grenze des Grundes bei 3600 im Ultraviolett, jedoch ist es sehr wahrscheinlich, daß sie sich noch weiter ins Ultraviolett fortsetzen. Im roten Teile des kontinuierlichen Grundes konnten keine Banden wahrgenommen werden. Wie im Spektrum des Natriums, so sind auch beim Kalium diese von mir photographierten Banden wohl zweifellos identisch mit denen, die Hartley innerhalb desselben Bereiches in den heißen Flammen erhalten hat. Weitere Einzelheiten werden unten bei der Beschreibung der verschiedenen Aufnahmen zu erwähnen sein.

Die folgenden Tabellen bringen wieder eine Zusammenstellung der bisherigen Messungen und Beobachtungen.

Tabelle 7. Linien.

Lecoq	Eder u. Valenta	de Watteville	Leder
7697	7699	7699	7699
63	66	65	65
6920 (Bande)	—	—	6920 (Bande)
5831	5832	5832	—
—	—	12	—
03	02	02	—
5783	5783	5782	—
—	—	5360	—
5340	5344	43	5340
—	—	40	—
—	—	24	—
—	—	5112	—
5104	5103	5099	5100
—	—	97	—
—	—	84	—
4948	4950	Spuren von Linien	5000
4045	4045,8	4047	4047
—	—	44	44

Tabelle 8. Kontinuierliches Spektrum.

Beobachter	Bereich	Bemerkungen
Lecoq	6450—4150	Maximum bei 5730—4750
Eder u. Valenta	6400—2800	Maximum bei 4800
Konen u. Hagenbach	—	—
Hartley	7665—3600	Darin von 4800—3600 diffuse Banden

Von besonderem Interesse ist die Linie der I. Nebenserie $I_{n=4}$ bei ca. 6920, die von Lecoq und Leder als „Bande" bezeichnet wird. Auch Lenard sieht sie so verwaschen und breit, „daß sie an Aussehen völlig einem Stück kontinuierlichen Grundes gleicht"[34] und glaubt darin seiner Theorie gemäß einen Fall unmittelbarer Bildung kontinuierlichen Grundes aus „Höfen von Nebenserienlinien" zu erblicken. Nun erscheint allerdings im Falle des durch ein Prisma erzeugten Spektrums auch auf meinen Photographieen die obige Linie ziemlich unscharf und verwaschen und ist mit dem roten Hauptserienpaar bei 7699—65 durch einen schmalen Streifen kontinuierlichen Grundes verbunden. Da jedoch hier ein Wellenlängenbereich von mehr als 700 A.-E. auf eine Strecke von nur wenigen Millimetern zusammengedrängt ist, können genauere Einzelheiten unmöglich beobachtet werden. Ich versuchte deshalb, diesen Bereich mit einem der kleinen Transmissionsgitter zu photographieren, wodurch er auf mehrere Zentimeter auseinandergezogen wurde — man vgl. Platte Nr. 13 in folgender Tabelle — und erhielt folgendes Resultat: Der kontinuierliche Grund im Kaliumspektrum, dessen Intensität von seinem Maximum im Blaugrün zu den *D*-Linien hin, langsam abfällt, setzt sich jenseits derselben ziemlich schwach fort; bei ca. 6400 steigt die Intensität wieder an bis zu dem Paar der ersten Nebenserie $I_{n=4}$ bei $\lambda = 6911—38$. Dieses Paar ist jetzt sehr scharf getrennt und zeigt keine Spur von Verbreiterung oder Verwaschung mehr. Von hier verläuft der kontinuierliche Grund mit ungefähr gleichmäßiger Stärke bis zu dem intensiven Hauptserienpaar bei 7665—99, dessen Aureole deutlich wahrzunehmen ist, um dann langsam wieder abzunehmen und bei etwa 8100 ganz zu verschwinden. Damit sich das Spektrum zweiter Ordnung nicht störend bemerkbar machen konnte, wurde alles violette und blaue Licht durch eine Lösung von Kaliumbichromat ausgeblendet. Es zeigt sich also hier aufs deutlichste, daß man in diesem Falle von einer Bildung von kontinuierlichem Grund aus Höfen von Neben-

serien nicht wohl sprechen kann. Man könnte vielmehr darin eine Stütze der Ansicht verschiedener Beobachter erblicken, daß der gesamte kontinuierliche Grund in den Flammenspektren der Alkalien aus Banden besteht, wie sie teilweise bereits von Hartley in den heißen Flammen und von mir auch in der Bunsenflamme gefunden sind, und deren vollständiges Auffinden nur an dem Umstande scheitert, daß sie bei Anwendung von größerer Dispersion allzusehr geschwächt und dadurch der Beobachtung entzogen werden.

In der folgenden Tabelle sind die besten der zahlreichen von den verschiedenen Salzen des Kaliums aufgenommenen Photographien zusammengestellt und beschrieben (siehe Tabelle 9).

Besonders gut zeigt die Platte Nr. 3 den Grund im Blauviolett in eine große Zahl von feinen Banden aufgelöst. Von dem Paar der Hauptserie bei 4047—44 aus habe ich deren nach Blau hin bis ca. 4800 21 und zum Ultraviolett hin bis ca. 3650 11 gezählt, jedoch scheinen sie sich, wie bereits oben bemerkt, noch weiter ins Ultraviolett fortzusetzen. Eine genauere Ausmessung erwies sich als unmöglich, da schon bei Betrachtung der Platte durch eine Lupe die Einzelheiten nicht mehr zu sehen sind. Versuche, durch mehrfaches Umkopieren unter jedesmaligem Verstärken sie deutlicher hervortreten zu lassen oder mittels eines Projektionsapparates Vergrößerungen davon herzustellen, führten zu keinem Resultat. Ich mußte mich daher auf die ungefähre Angabe der Zahl und des Bereiches beschränken.

Auf der Platte Nr. 8 zeigen sich auch im Grün und Gelb bis zu den als Verunreinigung mit photographierten *D*-Linien Andeutungen von diffusen Banden. Diese finden sich, zum Teil in feine Linien aufgelöst, auch auf einer Photographie des Kaliumspektrums in der Leuchtgassauerstoffflamme, die von Konen und Hagenbach mit einem Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius hergestellt und in dem Atlas der genannten Autoren reproduziert ist.[35])

Rubidium.

§ 11. Als Salz wurde das sehr flüchtige Fluorid benutzt, das von Kahlbaum-Berlin in guter Reinheit geliefert wurde. Als Verunreinigung traten außer den *D*-Linien nur die blauen Cäsiumlinien und das rote Kaliumpaar schwach auf. Das Spektrum des Rubidiums ist schon in der Bunsenflamme sehr reich an Linien, von denen ein großer Teil bereits von Kirchhoff und Bunsen,

Tabelle 9. Kalium.

Nr. der Platte		Verbindung	Belichtungszeit	Linien	Kontinuierl. Spektrum	Bemerkungen
3	*G*	Jodid	20^m	4047—44	Der kontinuierl. Grund ist von 4900—3600 von einer großen Zahl von feinen Banden durchzogen (s. auch unten)	Gewöhnliche Gelatine-Trockenplatte mit der Empfindlichkeitsgrenze 4900
6	*P*	Jodid	15^m	7699—45 6938—11 4047—44	Der Grund ist von diffusen Banden durchzogen, die entsprechend der wachsenden Dispersion nach Violett hin weiter getrennt sind	Im Rot tritt die oben geschilderte Verwaschung des Paares $I_{H=4}$ ein
13	*G*	Jodid	25^m	7699—65 6938—11	Ist bereits oben eingehend beschrieben	Der blauviolette Teil ist durch Kaliumbichromatlösung ausgeblendet
4	*P*	Jodat	20^m	Wie Nr. 6	Der Grund ist sehr stark; sein Maximum liegt bei 4800—4600	Ziemlich breiter Spalt; daher die Bandenstruktur nicht zu sehen
5	*P*	Chlorat	20^m	Desgl.	Der Grund ist schwach mit Andeutung von Banden im Blau: im Rot erstreckt er sich bis ca. 8100	Wie No. 6
8	*P*	Bromat	30^m	7699—65 6938—11 5832 5340 5100 4047—44	Der Grund ist sehr stark; neben den Banden im Blauviolett zeigen sich auch im Gelb von ca. 6000—5600 Andeutung. von solchen	—
9	*P*	Bromid	20^m	Wie Nr. 6	Wie Nr. 5	Wie Nr. 6
10	*P*	Fluorat	25^m	Desgl.	—	Wie Nr. 4
11	*P*	Nitrat	35^m	Desgl.	Die Aureole um das rote Hauptseriepaar ist besonders stark	Desgl.
1	*P*	Carbonat	35^m	Desgl.	—	Desgl.
2	*G*	Chlorid	50^m	Wie Nr. 3	Wie Nr. 4	Viridinplatte

den Entdeckern des Elementes, gesehen worden sind. Der kontinuierliche Grund hat in seinem Verlaufe manche Ähnlichkeit mit dem des Kaliums, wie er oben beschrieben wurde. Er erstreckt sich von ca. 3600—5400 im Violett und Blau. Jenseits der *D*-Linien

von etwa 6200 ab wächst er sehr langsam wieder an bis zu dem Paar der Nebenserie $II_{n=4}$ bei 7277—7406, verläuft von hier ziemlich gleichmäßig bis zu den Linien der Hauptserie $P_{n=3}$ bei 7805—950 und nimmt dann rasch ab, um bei ca. 8600 ganz zu verschwinden. Diese genauere Definition des Verlaufes des Grundes im roten Spektralbereich war wiederum erst durch eine Aufnahme mit dem kleinen Transmissionsgitter möglich, da das Prisma ein ganz ähnliches Bild der Nebenserie $II_{n=4}$ liefert, wie oben beim Kalium von der Nebenserie $I_{n=4}$, nämlich einen ziemlich breiten bandartigen Streifen. In dem Bereich von etwa 4800—4500 zeigen sich auch beim Rubidium Andeutungen einer diffusen Bandenstruktur, die jedoch hier noch undeutlicher und verwaschener ist, als beim Kalium und Natrium. Die von Hartley im Rot gefundene diffuse Bande ist wahrscheinlich wegen der zu geringen Intensität des Grundes in dieser Gegend auf meinen Photographien nicht wahrzunehmen.

In den folgenden Tabellen sind zunächst wieder die früheren Angaben und Messungen aufgeführt.

Tabelle 10. Linien.

Bunsen	Lecoq	Eder u. Valenta	Leder
795	7951	7950,4	795
780	7800	7806,2	780
—	—	—	775 (?)
637 (?)	—	—	762 (?)
629	6297	6298,9	630
620	6203	06,7	621
615	6159	6160,2	616
—	6059	6071,3	607
572	5724	5724,8	572
563	5650	5654,2	565
—	—	48,6	—
—	—	5579,3	558
543	5429	5431,8	543
—	—	5391,3	—
—	—	62,9	—
536	5359	22,8	—
526	5259	5260,5	—
521	—	34,6	—
519	5194	5195,8	—
—	—	71,0	—
515	5161	61,8	—
—	—	51,2	—
—	5085	5089,5	—
—	—	26,3	—
—	5021	21,8	—
—	—	17,0	—
421	4216	4215,7	421
420	4201	02,1	420

Tabelle 11. Kontinuierliches Spektrum.

Beobachter	Bereich	Bemerkungen
Lecoq	6059—4260	Das Maximum liegt bei ca. 5580
Konen u. Hagenbach	5600—3650	Im Bereich von 5700—5350 ist der Grund in feine Linien, in Form diffuser Banden, aufgelöst
Hartley	5100—4400	Ein Maximum liegt bei 4700; ist zum Teil aus feinen Linien zusammengesetzt. Bei 7000—6700 erscheint ein diffuses Band

Von den Linien des Rubidiums habe ich die von Lecoq okular gefundenen sämtlich sowie noch einige weitere auch photographisch erhalten. Die von Leder bei 775 und 762 gesehenen und von ihm der Nebenserie $I_{n=4}$ zugeschriebenen Linien habe ich nicht auffinden können. Es liegt die Möglichkeit vor, daß Leder die als Verunreinigung stets schwach auftretenden roten Hauptserienlinien $P_{n=3}$ des Kaliums gesehen hat, was durch die geringe Dispersion des von ihm benutzten Prismenspektroskops an dieser Stelle leicht erklärlich und um so wahrscheinlicher ist, als auch die außerordentlich sorgfältigen Photographien von Eder und Valenta dieses Paar nicht aufweisen. Im Ultrarot habe ich keine Linie der von Bergmann im Bogen gefundenen III. Nebenserie erhalten. Diese scheint also von der Bunsenflamme nicht emittiert zu werden, wie denn auch Lehmann trotz außerordentlich langen Belichtungszeiten keine Linien dieser Serie erhalten hat.

In der Tabelle 12 sind je zwei Gitter- und Prismenaufnahmen beschrieben, von denen je eine den blauvioletten, die andere den roten Teil des Spektrums besonders gut darstellt.

Wie vom Kalium, so steht mir auch vom Rubidium eine Originalaufnahme des Leuchtgassauerstoffspektrums aus dem Atlas von Konen und Hagenbach zur Verfügung, auf der die bereits oben erwähnte Bandenstruktur im Bereiche von 5800 über das photographische Minimum der Intensität im Grunde bei ca. 5000 bis etwa 4550 sich erstreckt und teilweise in feine Linien aufgelöst erscheint.

Cäsium.

§ 12. Nach dem Vorgange Leders wurde zur Erzeugung der Flamme das Bromid benutzt, das von Kahlbaum-Berlin bezogen war. Da das Salz ziemlich kostspielig ist und bei der langen

Tabelle 12. Rubidium(-fluorid).

Nr. der Platte	Belichtungszeit	Linien	Kontinuierliches Spektrum	Bemerkungen
1 *G*	1^h^	795—780 740—724 629—620 421—420 359—358	Beginnend bei ca. 3550 wächst der kontin. Grund rasch zu großer Intensität an und erreicht bei etwa 4600 ein Maximum. Von hier nimmt er langsam ab bis ca. 5650 und bleibt sehr schwach bis 6200. Weiteres siehe oben	Schwach verunreinigt durch Kalium. Der Grund erscheint völlig kontinuierlich
3 *P*	35^m^	421—420 359—358	Der Grund ist äußerst intensiv. Von ca. 4800—4500 Andeutungen von Banden, deren Kanten weiter als bei den übrigen Alkalien getrennt zu sein scheinen	Gewöhnliche Gelatineplatte
4 *P*	30^m^	Außer wie Nr. 1 572—565 851	Der Grund ist ziemlich schwach; im Rot erstreckt er sich bis ca. 8600	—
5 *G*	1^h^	572—565 543—536 526—521 519—516 509 421—420	Der Grund verläuft wie bei Nr. 1 beschrieben bis zur Empfindlichkeitsgrenze der Platte bei ca. 6000	Viridinplatte

Belichtungsdauer für jede Aufnahme eine verhältnismäßig große Menge gebraucht wurde, stellte ich ein Gemisch von 1 Teil des Salzes mit 2 Teilen Ammoniumbromid, das in dem für meine Untersuchungen in Betracht kommenden Bereich kein Spektrum liefert, her. Die Helligkeit der Flamme wurde dadurch nur unbedeutend vermindert und auch der Reinheit des Spektrums kein Abbruch getan.

Auch das Spektrum des Cäsiums ist in der Bunsenflamme sehr reich an Linien, die wegen des hohen Atomgewichts des Metalls hauptsächlich im sichtbaren und ultraroten Teile verlaufen. Der ziemlich intensive kontinuierliche Grund erstreckt sich über das ganze sichtbare Spektrum. Beginnend bei ca. 3600 erreicht er sein erstes Maximum bei ca. 4100 und verläuft dann in gleichmäßiger Stärke bis jenseits des blauen Hauptserienpaares, in dessen nächster Umgebung er durch die übergelagerte Aureole beträchtlich verstärkt erscheint. Von hier nimmt er langsam ab bis zu den als Verunreinigung auftretenden *D*-Linien und erstreckt sich ziemlich schwach bis zu der starken Linie der Hauptserie $P_{n=3}$ bei 8527, um dann wieder abnehmend bis zu der zweiten Komponente dieses Paares bei etwa $\lambda = 9000$ völlig zu verschwinden. Banden-

ähnliche Strukturen sind bisher auch in den heißen Flammen von keinem Beobachter gefunden worden, und auch mir ist es nicht gelungen, in dem immerhin ziemlich intensiven Grund Banden ähnlich den in den anderen Alkalispektren gefundenen wahrzunehmen.

In den beiden folgenden Tabellen sind zunächst wieder die bisherigen Beobachtungen zusammengestellt.

Tabelle 13. Linien.

Bunsen	Lecoq	Leder
697	6975	697
672	6723	672
—	6062	—
—	6465	—
636	6361	636
621	6219	621
601	6007	601
585	5850	584,5
566	5662	566
564	5637	—
—	5572	557
550	5501	—
546	5464	—
541	5410	—
534	5345	—
531	5310	—
525	5257	—
459	4597	459
456	4560	456

Tabelle 14. Kontinuierliches Spektrum.

Beobachter	Bereich	Bemerkungen
Lecoq	5850—4480	Ein Maximum liegt bei 5570—4900
Konen u. Hagenbach	6000—4000	—
Leder	6350—4300	—
Hartley	7000—3500	Der kontinuierliche Grund ist sehr intensiv, zeigt aber keine Spur von Banden

Das Linienspektrum des Cäsiums habe ich teilweise vollständiger erhalten, als Lecoq und Leder es gesehen haben. Im Ultrarot hat Lehmann schon nach kurzer Belichtungszeit die erste Komponente des Paares der Hauptserie $P_{n=3}$ bei $\lambda = 8528$ erhalten, jedoch ist es ihm nicht gelungen, auch die zugehörige Komponente bei 8950 in der Bunsenflamme photographisch nachzuweisen. Den Grund hierfür sieht er darin, daß die Linie eine zu geringe Intensität besitzt, als daß die Platte noch dafür empfindlich wäre. Nach

Kayser und Runge ist nämlich bei den Bogenspektren die Linie kürzerer Wellenlänge eines Paares bei einer zehnteiligen Skala um einen Grad intensiver als diejenige größerer Wellenlänge. Auf Grund seiner Beobachtungen hält Lehmann jedoch diesen Unterschied bei den Flammenspektren für ganz bedeutend größer, so daß er bei der schon geringen Intensität der ersten Komponente des obigen Paares das Fehlen der Linie längerer Wellenlänge erklärlich findet. Ich habe, jedenfalls wegen der größeren Empfindlichkeit meiner mit Dicyanin sensibilisierten Platten für diesen Bereich, mit dem kleinen Transmissionsgitter das Duplet vollständig erhalten und dabei gefunden, daß in der Tat das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten dem von Lehmann für das blaue Paar des Cäsiums angegebenen Werte 10:1 ungefähr entspricht. Außerdem gelang es mir, die bisher gleichfalls nur im Bogen photographierte Linie $\lambda = 8082$ schwach zu erhalten. Auch das von Bergmann im Bogen erhaltene Paar bei 7283—33 ist auf einer Aufnahme schwach zu sehen.

In der Tabelle 15 sind zwei Gitter- und eine Prismenaufnahme näher beschrieben.

Tabelle 15. Cäsium(-bromid).

Nr. der Platte	Belichtungszeit	Linien	Kontinuierliches Spektrum	Bemerkungen
1 *P*	30^m	895, 853 808, 723 697, 672 659, 647 635, 621 601, 585	Der Verlauf des kontinuierlichen Grundes ist bereits oben beschrieben	Der blaue Teil ist etwas unscharf
4 *G*	1^h	Mit Ausnahme von 647, 635 wie Nr. 1	Desgl.	Der blaue Teil des Spektrums war durch Kaliumbichromatlösung ausgeblendet
5 *G*	1^h	585, 575 566, 563 557, 550 541, 535 534, 531 526, 520 459, 456 389, 387	Die blauen Hauptserienlinien zeigen eine deutliche Aureole, wodurch der Grund in ihrer Umgebung beträchtlich verstärkt wird	Viridinplatte

Zum Abschluß der Beschreibung der einzelnen Aufnahmen der Alkalispektren in der Bunsenflamme möge noch eine zusammen-

fassende Tabelle über den Bereich und Verlauf des kontinuierlichen Grundes eines jeden Alkalimetalls folgen.

Tabelle 16. Kontinuierliches Spektrum.

Metall	Bereich	Charakteristik
Natrium	6500—3600	Ein Maximum liegt bei ca. 4500—4000. Zwischen 4800—3800 liegen 34 diffuse Banden
Lithium	7000—3800	Der Grund ist sehr schwach; ein flaches Maximum liegt bei etwa 4600
Kalium	8100—3600	Ein Maximum liegt bei 4900—4600. Von 4800 bis 3700 ist der Grund von feinen Banden durchzogen
Rubidium	8600—3600	Von 4800—4500 zeigen sich Andeutungen von diffusen Banden
Cäsium	9000—3600	Ein Maximum zeigt sich bei etwa 4100.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

§ 14. 1. Die Spektra der Alkalimetalle in der Bunsenflamme zeigen sämtlich neben den charakteristischen Linien ein mehr oder minder intensives sogenanntes kontinuierliches Spektrum. Dieses ist bei Natrium, Kalium und Rubidium im Blau und Violett von einer großen Anzahl von diffusen Banden durchzogen, die sich bei größerer Dispersion teilweise in feine Linien auflösen.

2. Der Verlauf und das Aussehen dieses Grundes ist abgesehen von kleinen Intensitätsunterschieden unabhängig von der Säure des eingeführten Salzes.

3. Die in der Umgebung der Hauptserienlinien auftretenden Intensitätsanstiege, die von einigen Autoren durch eine „Hofbildung" dieser Linien erklärt werden, sind mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß das von den Flammen emittierte Licht im Innern des Spektralapparates diffundiert wird.

4. Der kontinuierliche Grund verläuft bis ins Rot hinein und erstreckt sich mit wachsendem Atomgewicht der Elemente weiter auch ins Ultrarot.

5. Das Flammenspektrum des Cäsiums wurde durch den photographischen Nachweis der zweiten Komponente des Hauptserienpaares $P_{n=3}$ bei $\lambda = 8950$ sowie des Paares der Bergmannserie bei 7283—33 in der Bunsenflamme ergänzt.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster angefertigt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. Konen, auf dessen Anregung hin ich diese Arbeit unternahm, auch an dieser Stelle herzlich zu danken für die vielseitige Förderung, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Literatur und Anmerkungen.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. V u. VI. (H. Konen.)

2) G. Kirchhoff u. R. Bunsen, Ges. Abh. **3.** 235.

3) G. Kirchhoff u. R. Bunsen, Poggend. Ann. **110.** 161. 1860; **113.** 337. 1861.

4) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874.

5) A. Gouy, Ann. de Chim. et Phys. (5) **18.** 1. 1879.

6) A. Gouy, l. c. S. 37.

7) Ch. de Watteville, Compt. Rend. **138.** 346. 1904; Phil. Trans. A. **204.** 161. 1904.

8) P. Lenard, Ann. d. Phys. **9.** 642. 1902; **11.** 649. 1903; **17.** 197. 1905.

9) A. Gouy, l. c.

10) F. Leder, Ann. d. Phys. **24.** 305. 1907.

11) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **II.** 520ff. (H. Konen.)

12) A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektra der meisten Elemente. Jena 1905.

13) Ch. de Watteville, Phil. Trans. A. **204.** 139. 1905.

14) W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. A. **79.** 242. 1907.

15) W. N. Hartley, Phil. Trans. A. **185.** 161. 1894.

16) W. N. Hartley, Roy. Dubl. Soc. **9.** 85. 1908.

17) R. W. Wood, Phil. Mag. **15.** 581. 1908.

18) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **VI.** 127.

19) A. Gouy, Compt. Rend. **154.** 1764. 1912; **155.** 22. 1912.

20) A. Gouy, l. c.

21) Es ist also nicht zu verwechseln mit dem eigentlichen kontinuierlichen Grund in den Alkalispektren, den Gouy ansieht als „spectres continus tout autres, qui paraissent dus à des composés oxydés ou autres.“ (A. Gouy, l. c. S. 23.)

22) L. Geiger, Ann. d. Phys. **39.** 752. 1912.

23) E. Lommel, Wied. Ann. **10.** 634. 1880.

24) F. Stenger, Wied. Ann. **28.** 205. 1886.

25) H. Wanner, Wied. Ann. **68.** 143. 1899.

26) A. Gouy, l. c. S. 81.

27) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **43.** 225. 1891.

28) W. H. Julius u. B. J. van der Plaats, Zeitschr. f. wiss. Phot. **10.** 62. 1911.

29) G. Kirchhoff u. R. Bunsen, l. c.

30) A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **116.** 499. 1862; **121.** 459. 1864.

31) K. Fredenhagen, Ann. d. Phys. **20.** 133. 1906.

32) K. Fredenhagen, l. c. S. 145.

33) W. N. Hartley, Proc. Roy. soc. A. **79.** 245. 1907.

34) P. Lenard, l. c. S. 221.

35) H. Konen u. A. Hagenbach, l. c. Tafel I, 9. Die Reproduktion gibt die Einzelheiten nur teilweise wieder.

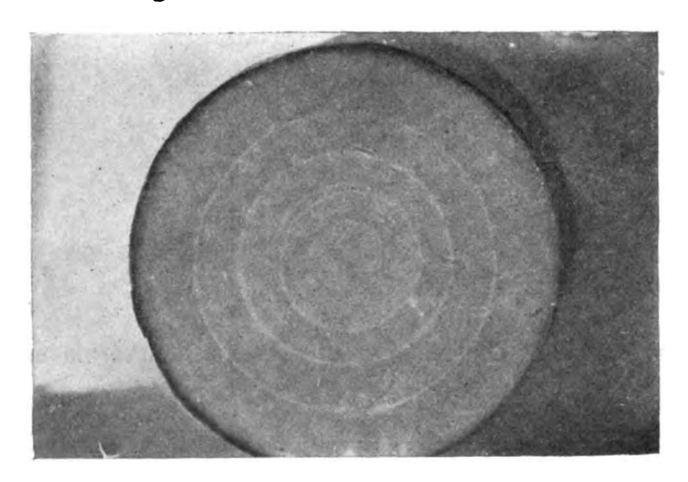


Merkwürdiger Einfluss von Rändern an Metallblättern auf die Durchlässigkeit von radioaktiven Strahlen.

Von

Alfred Imhof.

Die aktiven Strahlen erzeugte ich mit Uranoxyd. Gips wurde mit Uranoxyd gemischt und zu einer runden Tafel gegossen. Aus Stanniol von $^1/_{50}$ mm Dicke geschnittene Kreisringe von gleichen äußeren Radien legte ich aufeinander und darüber die aktive Platte.



Der innere Radius des untersten Ringes war am kleinsten und wurde nach oben mit jedem Ring größer. Die photographische Platte (Lumière, blaue Etikette) wurde mit einem Stück dünnen Schreibpapiers bedeckt und darauf die Ringe mit dem strahlenden Körper gelegt. Für sorgfältigen Lichtabschluß wurde gesorgt. Die Exposition dauerte 37 Tage.

Die Figur ist eine Reproduktion des entstandenen Bildes. Die verschiedene Dicke des Stanniols ist bei den innegehaltenen Grenzen ohne bemerkbaren Einfluß. Es zeigen sich aber scharfe konzentrische Kreislinien in gleicher Zahl, Anordnung und Größe wie die Stanniolränder.[1]) Auffallend ist dabei, daß diese Linien eine intensivere Schwärzung aufweisen als die Stelle, wo die Strahlen den bloßen kurzen Luftraum von $^1/_{10}$ mm Dicke zu durchdringen hatten. Der äußere Rand der runden Figur ist fast

weiß geblieben und auf der einen Seite sieht man deutlich eine helle Partie in Form eines Kreiszylinderschattens. Teilweise ist auch außen die dunkle Kreislinie vorhanden.

Bei nur zehntägiger Einwirkung der Strahlen erhält man dieselbe Figur etwas weniger schwarz, aber von den Linien keine Spur. Die Dauer der Bestrahlung ist also jedenfalls von Einfluß.[2])

Zürich, Juni 1914.

Anmerkungen.

1) Herr Professor K. Schaum hatte die Freundlichkeit, mich anläßlich der Einsendung meines Manuskriptes auf die Mitteilungen von J. Laub in der Phys. Ztschr. **XV.** 342. 1914 aufmerksam zu machen. Den von mir beschriebenen Effekt erzielte ich jedoch ohne Kenntnis der betreffenden Veröffentlichung. Ich gestatte mir die Angabe, daß ich die photogr. Platte, auf welcher ich das auffallende Bild erhielt, schon am 20. 5. 1913 entwickelte. Im Mai 1914 machte ich aber erst weitere diesbezügliche Versuche.

2) J. Laub gibt für die von ihm erhaltene, wahrscheinlich identische Erscheinung eine Erklärung in der Phys. Ztschr. **XV.** 622. 1914.

Eingegangen am 6. Juni 1914.

Über die Lichtempfindlichkeit reiner Quecksilberverbindungen.

Von

Josef Maria Eder, Wien,

k. M. K. Akad.

Aus dem Photochemischen Laboratorium der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.[1])

Im Jahre 1879 habe ich eine photometrische Methode zur Bestimmung der aktinischen Wirkung des ultravioletten Lichtes mit Benutzung eines Gemisches von zwei Volumen einer Lösung von 40 g Ammoniumoxalat in 1 l Wasser mit einem Volumen einer Lösung von 50 g Quecksilberchlorid in 1 l Wasser angegeben. Das Gemisch zersetzt sich nach der Gleichung

$$2 HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + 2 CO_2 + 2 NH_4Cl.$$

Das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wird gewogen. Ich stelle hierbei fest, daß die Anfangswirkung des Lichtes nicht sofort eintritt, weshalb man das Photometergemisch bis zur beginnenden



Trübung belichtet und es dann nach dem Filtrieren verwendet. Damals ermittelte ich auch den Temperaturkoeffizienten dieser Lichtreaktion und es war dies die erste derartige Bestimmung eines photochemischen Temperaturkoeffizienten überhaupt.[2])

Dieses Photometergemisch wurde später vielfach verwendet und weiter untersucht (Sebelien, Jodlbauer und Tappeiner u. a.[3]) Kastle und Beatty sowie Chr. Winther[4]) fanden, daß Zusatz von etwas Eisenchlorid die Lichtreaktion auf die Quecksilberoxalatlösung enorm beschleunigt. Chr. Winther schätzte die Lichtempfindlichkeit des Quecksilbersalzes bei Anwesenheit von Eisen so gering ein, daß er annehmen zu können glaubte: „reine eisenfreie Quecksilberchlorid-Oxalatlösung sei praktisch unempfindlich gegen Lichtwirkung".

Meine eigenen Erfahrungen über die Lichtempfindlichkeit von Quecksilbersalzen, welche bei hohem Reinheitszustande recht deutliche Lichtreaktionen aufwiesen, stimmten nicht mit dieser Ansicht.

In ähnlicher Weise wurde die Lichtwirkung der Quecksilberquarzlampe auf das reine eisenfreie Quecksilberchloridgemisch geprüft und gefunden:

Wirkung des ultravioletten Lichtes einer Quecksilberquarzlampe auf reine Quecksilberchlorid-Oxalatlösung	99,7 %
Wirkung des sichtbaren Spektrums	0,3 %

Die eisenfreie Quecksilberchlorid-Ammoniumoxalatlösung zeigt in Quarzgefäßen im Lichte der Junisonne eine beträchtliche Lichtempfindlichkeit, indem schon nach 15 Minuten eine sehr starke Trübung eintritt, deren Niederschlagsmenge zur quantitativen aktinometrischen Messung der vollzogenen Lichtwirkung vollkommen ausreicht. Die reinen Quecksilbersalze besitzen also eine praktisch beträchtliche Lichtempfindlichkeit, welche sie zur Aktinometrie des Sonnenlichtes oder elektrischen Bogenlichtes geeignet macht.

Ein Zusatz von Ferrichlorid steigert, wie eingangs erwähnt wurde, die Lichtempfindlichkeit bedeutend. Ich benutzte nach mehreren Vorproben zu meinen aktinometrischen Versuchen mein normales Gemisch von Quecksilberchlorid- und Ammoniumoxalatlösung, welchem ich pro 100 ccm je 25 mg Eisenchlorid (berechnet auf Fe_2Cl_6) zusetzte.[5]) Die eisenhaltige Quecksilber-Oxalatlösung trübte sich bei hellem diffusen Tageslichte in Bergkristallgefäßen

ungefähr 120mal rascher als die eisenfreie Lösung, im starken direkten Sonnenlicht aber ungefähr 85- bis 100mal rascher als letztere. Es bewirkt also der Zusatz von Ferrisalz, entsprechend den Angaben Winthers, eine enorme Steigerung der Lichtempfindlichkeit der reinen Quecksilber-Oxalatlösung. Namentlich bei schwachem Lichte kommt die überlegene Lichtempfindlichkeit der eisenhaltigen Quecksilberlösungen besonders zur Geltung.

Bei weiteren Versuchsreihen wurde der relative Anteil des Ultravioletts und des sichtbaren Spektrums bei der Lichtreaktion in eisenhaltigen Quecksilber-Oxalatlösungen quantitativ ermittelt, indem die lichtempfindliche Flüssigkeit in Quarzgefäßen hinter Wasser- und Chininsulfatlichtfiltern belichtet und das ausgeschiedene Quecksilberchlorür gewogen wurde.

Im direkten Sonnenlichte kommen von der gesamten Wirkung des Lichtes auf die eisenhaltige Quecksilberlösung:

	a	b
1. auf die Wirkung des ultravioletten Lichtes	86,2%	89,6%
2. auf die Wirkung des sichtbaren Spektrums	13,8%	10,4%

Winthers überein. Da aber die Frage, ob die Lichtempfindlichkeit der Quecksilbersalze eine ursprüngliche sei oder ob sie sekundär durch Ferrisalze bewirkt werde, für die Photochemie von Wichtigkeit erscheint, so unternahm ich neue Versuche in dieser Hinsicht.

Zunächst stellte ich mit aller Sorgfalt eisenfreie Präparate in folgender Weise her: Reines käufliches Quecksilber, dessen salpetersaure Lösung schon von Anfang an keine Eisenreaktion mit Rhodankalium gab, wurde mehrmals im Vakuum bei gelinder Wärme unter Vermeidung von Aufwallen destilliert; es kann wohl als eisenfrei gelten. Andrerseits wurde käufliche reine, kristallisierte Oxalsäure entwässert und dann aus Platingefäßen auf Quarzglasschalen wiederholt langsam sublimiert; etwa vorhandenes Eisen müßte als nicht flüchtiges Eisenoxalat im Rückstand bleiben. Diese Oxalsäure wurde mit Ammoniak zu oxalsaurem Ammoniak verarbeitet und das Quecksilber in chemisch reiner, mehrmals destillierter Salzsäure und Salpetersäure zu Quecksilberchlorid gelöst und in Quarzglasschalen in Kristallform gebracht. In keinem der Präparate war mit Rhodankalium irgendeine Eisenreaktion wahrnehmbar.

Es wurden nun die Photometerlösungen nach meiner ursprüng-

lichen Vorschrift in Quarzglasschalen hergestellt, in kleine Probe-röhren von durchsichtigem Quarzglase gefüllt und hinter plan-parallelen Bergkristallwannen von 4 qcm freier Öffnung gebracht, welche in schwarzen Holzkästchen eingesetzt worden waren und hinter ihnen entsprechenden Platz zur Aufstellung von je zwei Quarzproberöhren boten. Es wurden nun Parallelversuche mit der Belichtung dieser reinen Quecksilberlösungen einerseits hinter Wasser und andrerseits hinter konzentrierter 4 %iger Chininsulfatlösung in einer Schichtendecke von 1 cm in Bergkristallwannen sowohl bei Sonnenlicht als auch beim Lichte einer Quecksilberquarzlampe an-gestellt und der ausgeschiedene Niederschlag von Quecksilberchlorür auf tarierten Doppelfiltern gewichtsanalytisch bestimmt.

Die reine Quecksilber-Oxalatmischung gab im vollen Sonnen-licht im Juni hinter Wasserfiltern in 15 Minuten einen Niederschlag von 0,0057 g, hinter Chininsulfat nach 2 Stunden 0,0032 g Queck-silberchlorür. Berechnet man diese Niederschlagsmengen auf die Zeiteinheit, so ergibt sich eine Wirkung des Sonnenlichtes auf reine Quecksilberchlorid-Oxalatlösung:

Wirkung des ultravioletten Lichtanteiles . .	93,0 %	von der Gesamt-wirkung.
„ „ sichtbaren Sonnenspektrums hinter Chininsulfatlichtfiltern	7,0 %	

Die sub a und b angeführten Versuche wurden an verschiedenen Tagen vorgenommen und die starke Schwankung der Resultate scheint mit der variablen leichten Trübung des Himmelslichtes und der dadurch bewirkten Variation der relativen ultravioletten Licht-menge zusammenzuhängen. Man kann annehmen, daß dem Ultra-violett bei eisenhaltigen Quecksilberlösungen ein durchschnittlich achtmal größerer Anteil der Wirkung zukommt als dem sichtbaren Teile des Sonnenspektrums. Es kommt also bei eisenhaltigen Quecksilberlösungen das sichtbare Spektrum besser zur photochemi-schen Wirkung als bei ganz reinen Quecksilberlösungen, was mit den Beobachtungen Winthers übereinstimmt, aber auch meine älteren Angaben vom Jahre 1879 bestätigt, in welchen ausdrück-lich gesagt war, daß die Lichtreaktion der Quecksilber-Oxalatlösung dominierend vom ultravioletten Lichte beeinflußt wird.

Beim Lichte der Quecksilberquarzlampe und bei Verwendung von Quarzgefäßen kommt auch auf eisenhaltigen Quecksilberlösungen die starke ultraviolette Strahlung relativ mehr als beim Sonnenlicht zur Geltung, wie nachfolgender Versuch zeigt:

1. Wirkung des ultravioletten Lichtes der Quecksilberlampe auf eisenhaltige Quecksilber-Oxalatlösung . . . . 99,3 % } der Gesamtwirkung.
2. Wirkung des sichtbaren Spektrums . . . 0,7 % } der Gesamtwirkung.

Das an Ultraviolett weniger reiche Licht einer gewöhnlichen elektrischen Kohlenbogenlampe von etwa 400 Kerzen Helligkeit ergibt folgende Reaktionen der Lichtwirkung:

1. Wirkung des ultravioletten Lichtes der elektrischen Kohlenbogenlampe . . . . 92,9 %
2. Wirkung des sichtbaren Spektrums . . . . 7,1 %

Es schwankt also naturgemäß der Anteil des ultravioletten Lichtes an der photochemischen Reaktion in den Quecksilber-Oxalatlösungen stark mit der benutzten Lichtquelle, aber stets kommt dem ultravioletten Lichte des Sonnenlichtes und des elektrischen Lichtes der überwiegende Anteil zu.

Nach diesen Versuchen kommt somit den reinen Quecksilbersalzen (in Form des Quecksilberchlorid-Ammoniumoxalatgemisches) eine namhafte, bei starken Lichtquellen zur Aktinometrie der ultravioletten Strahlen gut verwertbare Lichtempfindlichkeit zu, welche nicht durch die Anwesenheit von Ferrisalzen verursacht ist, sondern der Lichtempfindlichkeit der Quecksilbersalze an und für sich zuzuschreiben ist.

Auch Jodquecksilber zeigt bei Abwesenheit von Eisensalzen die ihm eigentümliche bekannte Lichtempfindlichkeit.[6])

Die beträchtliche Lichtempfindlichkeit der reinen eisenfreien Quecksilbersalze erscheint somit außer Zweifel gestellt.

Anmerkungen.

1) Aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXXIII. Abt. IIa. 1914. (Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1914.)

2) Diese Sitzungsberichte (2) **80.** Oktober 1879.

3) Eder, Handb. der Phot., Bd. I, 2. Teil, 3. Aufl. 1906. S. 163—164; Ber. der Deutschen Chem. Ges. **38.** 2602. 1905; Ztschr. für phys. Chemie **59.** 513. 1907.

4) Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 409. 1909; **8.** 197. 237. 1910; **9.** 205. 1911; **11.** 60. 92. 1912; Zeitschr. f. phys. Chemie 1912. S. 138.

5) Eders Handbuch der Phot. Bd. I. 3. Teil. 3. Aufl. 1912. S. 109.

6) Vgl. Eder, Handb. d. Phot. Bd. I. 3. Teil. 3. Aufl. 1912. S. 324; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. S. 30 u. 34; 1905. S. 49; Phot. Korr. 1914. S. 22.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1914. Heft 6.

Über die Abschwächung mit Persulfat.

(4. Mitteilung.)

Von

E. Stenger und H. Heller.

Als wir in der Reihe der Untersuchungen über den quantitativen Verlauf der gebräuchlichsten Verstärkungs- und Abschwächungsmethoden den Ammoniumpersulfatabschwächer in Bearbeitung nahmen[1]), lagen über diesen Abschwächungsvorgang zahlenmäßige Resultate nur von Eder[2]) und von Schuller[3]) vor. Diese unvollständigen Messungen schienen die allgemeine Ansicht, daß der Persulfatabschwächer eine Sonderstellung einnehme, insofern er nur die Lichter angreife, die Schatten aber fast unverändert lasse, zu bestätigen. Über das zur Lösung des Persulfats verwandte Wasser fanden sich in der Literatur keine Angaben; nur Pinnow[4]) gab in einer sehr beachtenswerten Arbeit an, daß, zur Vermeidung von Fleckenbildung, destilliertes Wasser zu verwenden sei. Das Hauptergebnis unserer sehr eingehenden Untersuchungen war, daß die Abschwächung im höchsten Grade von der Beschaffenheit des verwendeten Lösungswassers abhängig ist, insofern als ein ganz minimaler Chlorgehalt des Wassers den Charakter der Abschwächung in dem Sinne beeinflußt, daß die geringsten Dichten fast gar nicht angegriffen werden; mit zunehmendem Chlorgehalt erstreckt sich diese Zone der unangegriffenen Dichten sehr schnell auf immer größere Schwärzungen; in destilliertem Wasser dagegen ist die Abschwächung unter normalen, d. h. in der Praxis üblichen Bedingungen, keine superproportionale (oder persulfatartige), sondern nähert sich einer proportionalen Abschwächung, d. h. alle Dichten werden in annähernd gleichem Verhältnis abgeschwächt.

Eine ungezwungene und einleuchtende Erklärung für diesen für die Praxis der Ammoniumpersulfatabschwächung wichtigen

grundlegenden Unterschied schien sich uns wie von selbst aus der längst bekannten von keiner Seite bestrittenen Tatsache zu ergeben, daß das Ammoniumpersulfat bei Anwesenheit von Silbersalzen ein ungleich stärkeres Oxydationsmittel ist, als für sich allein.[5]) Die meisten Erscheinungen, die wir bei der Abschwächung mit Persulfat in chlorhaltigem und in destilliertem Wasser beobachteten, sind unserer Ansicht nach nichts anderes als die absolut notwendige Folge dieser Tatsache und ergeben sich aus ihr mit so zwingender Notwendigkeit, daß sie aus ihr selbst ohne experimentelle Bestätigung auf rein logischem Wege a priori abgeleitet werden können. Wir haben auch niemals den Anspruch erhoben, für den Persulfatprozeß eine neue, die sogen. katalytische Theorie aufgestellt zu haben, sondern wir haben nur dartun wollen, daß sich die von uns beobachteten Erscheinungen leicht und ungezwungen aus den von anderen festgestellten Tatsachen ergeben.

Nun wurde von Lüppo-Cramer in einer Reihe von Veröffentlichungen[6]), ohne die Richtigkeit unserer Beobachtungen zu bestreiten[7]), und auch ohne etwa die Tatsache in Zweifel zu ziehen, daß Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbersalzen ein viel stärkeres Oxydationsmittel ist als für sich allein, unsere Erklärung des Unterschiedes der Wirkungsweise des Persulfats in destilliertem und in chlorhaltigem Wasser als nicht zutreffend hingestellt. Die neueste Veröffentlichung Lüppo-Cramers[8]) zwingt uns, nochmals auf diesen Gegenstand ausführlich zurückzukommen.

Lüppo-Cramer sucht alle Erscheinungen ausschließlich durch den verschiedenen Dispersitätsgrad des Silbers in den verschiedenen Dichten zu erklären und lehnt unsere Erklärung, die sich aus unbezweifelbaren Tatsachen ergibt, ab. Wir müssen, wie schon früher, wiederholt erklären, daß wir die Richtigkeit der Anschauung Lüppo-Cramers über die verschiedene Dispersität des Silbers der verschiedenen Dichten niemals in Zweifel gezogen haben, daß wir im Gegenteil von ihrer Richtigkeit vollständig überzeugt sind. Auch wir glauben, daß der Einfluß des Fixierbades auf den Verlauf des Abschwächungsprozesses nur dispersoidchemisch erklärt werden kann. Wir wenden uns nur dagegen, daß alle Erscheinungen dispersoidchemisch erklärt werden sollen, auch wenn sie einfacher sich restlos und in ungezwungenster Weise aus zweifellosen und unbestrittenen chemischen Reaktionen erklären lassen.

Daß der Abschwächungsvorgang mit Persulfat zu so lebhaften Kontroversen geführt hat, und daß das Persulfalt im Laboratorium

des Photochemikers und im Atelier des Photographen als „launenhaft“ in schlechtem Ruf steht, ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, von wie vielen verschiedenen Umständen seine Wirkung abhängt. Die chemische Reaktion an sich ist schon kompliziert und zerfällt in einen primären und einen sekundären Vorgang. Der primäre Vorgang ist die Wirkung des Persulfats allein. Der sekundäre Vorgang ist die Wirkung des Persulfats bei Anwesenheit der durch den primären Prozeß entstandenen Silberionen. Durch die Anwesenheit von Halogen wird der sekundäre Prozeß entweder ganz oder für gewisse Teile des Negatives ausgeschaltet.

Ist das Bild des Abschwächungsvorganges bis hierher noch ein ziemlich klares, so wird es getrübt durch das Mitspielen der dispersoidchemischen Erscheinungen, durch welche zweifellos die Widerstandsfähigkeit des Silbers in den verschiedenen Dichten des Negatives verschieden beeinflußt wird. Hierzu kommt nun noch, daß die mehr oder weniger stark saure Reaktion der Persulfatlösung auf den Vorgang von größtem Einfluß ist, daß der primäre und der sekundäre Prozeß von dem Säuregehalt offenbar in verschiedener Weise abhängig ist, und daß durch die Selbstzersetzung des Persulfats die Azidität der Lösung bei der üblichen Arbeitsweise des photographischen Praktikers nicht jederzeit festgestellt und willkürlich gehandhabt werden kann.

Die Frage, ob das Persulfat in destilliertem Wasser „proportional“ oder „persulfatartig“ abschwäche, ist nach dem von uns ausgearbeiteten umfangreichen Versuchsmaterial dahin zu beantworten, daß das Persulfat bei den in der Praxis üblichen Versuchsbedingungen, d. h. bei Anwendung von schwachsaurer 2—5 %iger Lösung proportional abschwächt. Auch in diesen Fällen unterscheidet sich allerdings das Persulfat von den meisten üblichen Abschwächern insofern, als diese sich mit Ausnahme des Chinons sehr stark der Oberflächenabschwächung nähern, während Persulfat und Chinon dem ideellen proportionalen Abschwächer am nächsten kommen. Wenn hierüber noch nicht völlige Übereinstimmung der Meinungen erzielt zu sein scheint, so liegt das u. E. nur daran, daß es vor der Aufstellung der Nomenklaturen von Schuller und Luther[9]) an einer klaren Definition und Einteilung der verschiedenen Abschwächertypen gefehlt hat, und quantitative Messungen nur vereinzelt vorlagen, und daß die größere Annäherung des Persulfatabschwächers an die Proportionalität die Photochemiker dazu verführte, ihn von allen anderen Abschwächern prinzipiell zu tren-

nen. Übrigens sprechen unbefangene Beobachter auch früher schon von der „proportionalen“ Wirkung des Persulfats; so sagt z. B. Pinnow[10]: „Ammoniumpersulfat soll dagegen abschwächen proportional der Menge des vorhandenen Silbers.“

Wenn man von den normalen Versuchsbedingungen abweicht, so macht sich von zwei Seiten eine Tendenz bemerkbar, die Abschwächung im Sinne einer „superproportionalen“ oder „persulfatartigen“ zu verschieben, und zwar beruht die eine Tendenz auf der von Lüppo-Cramer in den Vordergrund gestellten dispersoidchemischen Verschiedenheit des Silbers der verschiedenen Dichten, die andere Tendenz auf der katalytischen Wirkung der in Lösung gegangenen Silberionen. Die erste Tendenz kommt zur Geltung, wenn man die Fixierdauer der unabgeschwächten Platte über das notwendige Maß ausdehnt[11]), die zweite Tendenz, wenn man den Abschwächungsvorgang durch Verminderung der Azidität oder der Konzentration des Persulfats erheblich verlangsamt. Je weniger energisch der Angriff des Persulfats auf das Silber ist, um so länger werden die Felder von geringster Dichte vor der katalytischen Beschleunigung des Prozesses durch die gebildeten Silberionen geschützt sein, während die Wirkung auf die dichteren Felder von der Rapidität des Prozesses unabhängig ist. Denn die Menge der vorhandenen Silberionen ist für die katalytische Wirkung unerheblich, sobald nur ein gewisses Mindestmaß erreicht ist.[12]) Selbstverständlich machen sich diese beiden Tendenzen auch unter den normalen Versuchsbedingungen bemerkbar, aber sie sind nicht genügend stark, um den Prozeß aus einem proportionalen zu einem superproportionalen zu machen; sie erklären aber im Verein mit der geringen Reaktionsgeschwindigkeit des Persulfats gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit, warum sich die Persulfatabschwächung auch unter den gewöhnlichen Bedingungen stärker von der Oberflächenwirkung entfernt, als die Abschwächung mit anderen Mitteln, und warum der Schleier so wenig angegriffen wird.

Da wir mit unseren Untersuchungen rein praktische Zwecke verfolgten, benutzten wir kein analysenreines Ammoniumpersulfat, sondern ausschließlich das gewöhnliche Handelsprodukt (von C. A. F. Kahlbaum & Co., Berlin), wie es zu den Arbeiten im photochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule benutzt wird. Dieses Handelsprodukt pflegt, wenn es nicht ganz frisch ist, ziemlich stark sauer zu reagieren, so daß sich ein Säurezusatz erübrigt; daher findet man auch in den für die Praxis gegebenen

Vorschriften fast nirgends einen Säurezusatz angegeben. Um die Abhängigkeit der Abschwächung von der Azidität festzustellen, haben wir eine Reihe von Versuchen mit ganz frischem Handelsprodukt und mit frisch umkristallisiertem Persulfat mit und ohne Zusatz von Säure gemacht.[13]) Die Azidität unseres Persulfats haben wir nicht titrimetrisch bestimmt; eine heutige nachträgliche Bestimmung wäre natürlich ganz unmaßgeblich. In diesem Punkte fehlt es also an einer ganz exakten Vergleichbarkeit unserer Resultate mit denen von Lüppo-Cramer. Doch ist es selbstverständlich ganz ausgeschlossen, daß unsere Versuche mit einem auch nur annähernd so hohen Säuregehalt stattgefunden haben, wie ihn W. Jakob[14]) ohne Begründung anwendet (2 g konzentr. H_2SO_4 auf 100 ccm $2\,^0/_0$iger Lösung). Ein sehr maßgebender Anhaltspunkt für den Säuregrad unserer Lösung ergibt sich z. B. aus dem Vergleich unserer Versuchsplatten 76 und 86.[15]) Das frisch umkristallisierte neutral reagierende Ammoniumpersulfat, das für sich allein nur sehr langsam abschwächt, (Platte 84), schwächt nach Zusatz von 2 Tropfen H_2SO_4 auf 100 ccm $2\,^0/_0$iger Lösung stärker ab (Platte 86) als unsere gewöhnlich verwandte, nicht angesäuerte Lösung des Handelsproduktes. Die Annahme Lüppo-Cramers, daß wir mit einer besonders stark saueren Lösung gearbeitet hätten, ist also unbegründet. Die Unterschiede, die sich aus einer verschiedenen Azidität der Lösungen unseres Persulfats und desjenigen Lüppo-Cramers (Lüppo-Cramer setzt zu seinem neutralen Produkte einen Tropfen H_2SO_4 auf 100 ccm Lösung zu; wir haben weniger als 2 Tropfen H_2SO_4 auf 100 ccm Lösung) ergeben, dürften kaum ins Gewicht fallen gegenüber der Tatsache, daß wir unsere Resultate aus einwandfreien quantitativen Messungen gefolgert haben, während Lüppo-Cramer nur mit dem Auge beobachtete.

Da es uns vor allem auf quantitative Messungen ankam, haben wir mit der Scheiner-Skala gearbeitet und nicht mit Chapman-Jones-Skalen, deren Schwärzungen zum größten Teil außerhalb des Meßbereichs liegen.

Es wurde bereits oben darauf hingewiesen, daß durch eine erhebliche Verlangsamung des Prozesses besonders die am schwächsten gedeckten Felder in der Abschwächung zurückbleiben, weil bei ihnen zur Bildung der notwendigen Menge beschleunigend wirkender Silberionen eine beträchtliche Zeit nötig ist. Je langsamer also der Prozeß verläuft, um so größer muß der Einfluß eines Silbernitratzusatzes auf die Abschwächung sein; denn dieser Zusatz be-

wirkt ja nichts anderes, als daß er die Leistung der Silberionen so lange übernimmt, bis sich dieselben durch den primären Prozeß selbst in genügender Anzahl gebildet haben. Der Einfluß des Silbernitratzusatzes muß also um so größer sein, je weniger sauer die Persulfatlösung ist. Es ist aber ein Mißverständnis von Lüppo-Cramer, wenn er sagt, wir hätten seinen Befund bestätigt, daß Silbernitratzusatz nur in neutraler Lösung wirksam sei. Wir haben im Gegenteil einen erheblichen Einfluß auf den Schleier und die unmeßbar dünnen Felder bei Verwendung einer sauer reagierenden 2 %igen Persulfatlösung aus Handelsprodukt festgestellt.[16]) Wir haben ferner festgestellt, daß dieser Einfluß noch viel deutlicher in die Erscheinung tritt, wenn man das gleiche sauer reagierende Persulfat in 5 %iger Lösung nur ganz kurze Zeit einwirken läßt, weil ja das zugesetzte Silbernitrat den Prozeß nur im ersten Stadium beeinflussen kann, solange sich nämlich in den dünnsten Feldern noch nicht genügend Silberionen gebildet haben. Wir haben allerdings bestätigt, daß in stärker angesäuertem Persulfat (2 Tropfen auf 100 ccm 2 %iger Lösung) ein Einfluß nicht mehr meßbar ist, daß er in völlig neutraler Lösung dagegen sehr bedeutend ist. Vollkommen irrtümlich ist es, wenn Lüppo-Cramer aus diesem Tatbestand den Schluß zieht, daß „man aus diesem Grunde die katalytische Wirkung von Silberionen bei der Abschwächung kaum mehr zur Erklärung heranziehen könne".[17]) In stark sauerer Lösung bilden sich eben auch in den am wenigsten gedeckten Feldern die Silberionen so schnell, daß ein Einfluß des zugesetzten Silbernitrats nicht mehr zu konstatieren ist. Nicht zutreffend ist ferner für die hier vorliegenden Verhältnisse die Behauptung, daß „die katalytische Beschleunigung vor allem nur zu Beginn der Reaktion wirksam zu sein pflegt". Im Gegenteil: Die Silberionen, welche die katalytische Beschleunigung bewirken, werden ja erst durch die Einwirkung des Persulfats aus dem Silber des Negativs gebildet, und gerade diese Tatsache trägt ja, im Verein mit den oben angegebenen Gründen, dazu bei, daß die Persulfatabschwächung sich mehr als die anderen Abschwächungen der proportionalen und bei langer Einwirkung ganz verdünnter Lösungen der superproportinalen Abschwächung nähert.

Nicht ganz verständlich ist es uns, warum dieses Verhalten besonders für die dispersoidchemische Theorie sprechen soll; wenn zunächst das „reine Silber" weggelöst wird, die Oxydation aber erst später beginnt, sich auch auf die durch Absorption „verunreinigten"

Teile des Negatives, also auf die dünnsten Felder, zu erstrecken, so müssen nach unserer Ansicht die „Differenzierungen“ gerade zu Beginn der Einwirkung „besonders eklatant“ hervortreten und mit zunehmender Einwirkungsdauer schwächer werden. Lüppo-Cramer sagt weiter: „Wenn eine katalytische Wirkung der gebildeten Silberionen bei der Abschwächung eine wesentliche Rolle spielte, so würde diese doch nur den gesamten Prozeß beschleunigen, ohne deshalb aber notwendigerweise die Gradation des Bildes zu beeinflussen.“ Es ist auch ganz unsere Ansicht, daß im destillierten Wasser durch die katalytische Wirkung in erster Linie der gesamte Prozeß beschleunigt wird; daß der Einfluß der katalytischen Wirkung auf die Gradation im destillierten Wasser nur ein untergeordneter ist, insofern sich nämlich das katalytische Agens erst bilden muß und sich natürlich in den dichten Teilen schneller in hinreichender Menge bildet als in den dünnen, haben wir bereits früher[18]) ausführlich auseinandergesetzt; wir haben gern zugegeben, daß wir bei dem Prozeß in destilliertem Wasser der verschiedenen Konzentration der Silberionen einen zu großen Einfluß auf die Gradation zugewiesen haben; ganz unberührt hiervon bleibt aber die Auffassung des Vorganges in chlorhaltigem Wasser, wo sich ja in und über einem mehr oder weniger großen Teil der Skala überhaupt keine Silberionen bilden und auch nicht durch Flüssigkeitsbewegung dorthin transportiert werden können, da stets Chlorionen im Überschuß vorhanden sind. Daß für eine katalytische Beeinflussung nur der Beginn des Prozesses in Frage kommt, kann natürlich nur für den Prozeß in destilliertem Wasser gelten, und auch hier nicht für die Beschleunigung des gesamten Prozesses, sondern nur für die Gradationsänderung, und auch für diese mit der Einschränkung, daß bei Verwendung sehr verdünnter Lösungen auch bei längerer Einwirkungsdauer ein Schutz der dünneren Felder dadurch vorhanden ist, daß sich die hinreichende Menge Silberionen nur sehr langsam bildet.

Wieso es sich bei der Reaktion zwischen Silber und einer saueren Wasserstoffsuperoxydlösung bei Gegenwart von Halogen um etwas ganz anderes handeln soll[19]), ist uns nicht ganz verständlich. Hier wie dort handelt es sich doch um Ausschaltung der beschleunigenden Wirkung von Silberionen durch das anwesende Halogen; und das ist doch der Kernpunkt unserer Anschauungsweise (allerdings handelt es sich nicht um die Verhinderung einer Konzentrationssteigerung der Silberionen, wie sich Lüppo-

Cramer wohl nur etwas ungenau ausdrückt, sondern um eine vollständige Ausschaltung derselben, falls man nicht etwa die doch nur theoretisch in Betracht kommende Lösungstension des Chlorsilbers als Konzentration bezeichnen will).

Lüppo-Cramer kommt wieder darauf zurück, daß andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chromsäure u. a. bei Gegenwart von Chlorionen ähnlich auf die Negativsubstanz wirken, wie Persulfat, und schließt aus der Ähnlichkeit der Erscheinungen auf die Identität der Endursache. Ein solcher Schluß erscheint uns schon an sich durchaus nicht berechtigt. Wir haben aber auch wiederholt ausführlich dargelegt, daß die Analogie der Vorgänge keine sehr weitgehende ist[20]), und zur Stütze dieser Auffassung, daß es sich bei Persulfat nicht um eine schützende Chlorsilberhülle handeln kann, einen Versuch angeführt, der uns besonders beweiskräftig erscheint. Schwächt man eine bereits einmal in chlorhaltigem Wasser abgeschwächte Platte ein zweites Mal in destilliertem Wasser ab, so verläuft der Prozeß genau wie bei einer noch gar nicht abgeschwächten Platte. Es war also keine schützende Chlorhülle gebildet worden. Was Lüppo-Cramer gegen die Beweiskraft dieses Versuches ins Feld führt, scheint uns durchaus nicht stichhaltig. Daß man den Prozeß in zwei getrennte Phasen (Bildung einer Schutzhülle und darauffolgende Oxydation) zerlegen kann, wie Lüppo-Cramer durch seine Versuche bewiesen hat, spricht gerade für die Richtigkeit unserer Versuchsanordnung und bestätigt unseren Gedankengang. Wir verstehen nicht, wie er Versuche, bei welchen in der ersten Phase eine Schutzhülle gebildet wurde, die in der zweiten Phase eine Oxydation ganz oder teilweise verhindert, gegen uns anführen kann. Denn wir schließen ja daraus, daß die Oxydation in der zweiten Phase ganz regulär verlaufen ist, daß sich in der ersten Phase keine Schutzhülle gebildet hat. Wenn Lüppo-Cramer sagt, unser Versuchsergebnis sei darauf zurückzuführen, daß die zweite Lösung infolge der Abwesenheit von Chlorid eine größere Oxydationskraft entfalten konnte als die chloridhaltige erste Lösung, so ist das ja genau das, was wir durch unsern Versuch beweisen wollten. Der Auffassung, die „Schutzhüllen" seien nicht etwa als eine mechanische Scheidewand zu verstehen (etwas anderes haben wir uns unter „Schutzhülle" allerdings nicht vorgestellt), sondern es handele sich hier um die „Beinflussung der Oxydationsvorgänge durch Adsorptionsverbindungen, deren Wesen und Wirkung allerdings noch nicht in allen Einzelheiten geklärt seien", ver-

mögen wir keine Beweiskraft einzuräumen, da sie ja auf jede Erklärung der vorliegenden Erscheinungen verzichtet.

Lüppo-Cramer führt eine größere Zahl von chemischen Vorgängen an, welche beweisen sollen, daß das feiner verteilte Silber der Schatten leichter halogenisierbar sei als das der Lichter. Wir haben selbstverständlich diese Tatsache nie bestritten[21]), sondern nur ihre Bedeutung für die Erklärung des Abschwächungsvorganges mittels Persulfats in halogenhaltiger Lösung geleugnet. Lüppo-Cramer hebt hervor, daß sich diese „Schutzhüllenwirkungen" in zwei Stadien abspielen, oder „sich in ihre zwei Stadien zerlegen lassen", während unsere Versuche ja gerade beweisen, daß sich die „Schutzwirkung" beim Persulfatprozeß nicht in zwei Stadien zerlegen läßt, daß es sich also nicht um eine im ersten Stadium gebildete schützende „Hülle" handeln kann. Wenn Lüppo-Cramer jetzt zur Erklärung der Tatsache, daß die von ihm angenommene „Schutzhülle" dem zweiten Abschwächungsvorgang in destilliertem Wasser nicht widerstehen kann, ein höheres „Oxydationspotential" der chlorfreien Persulfatlösung gegenüber der chlorhaltigen Persulfatlösung annimmt, so ist dies nur eine Umschreibung der Tatsachen, solange Lüppo-Cramer keine Erklärung für dieses höhere Oxydationspotential gibt. Wenn er aber der Ansicht sein sollte, daß das höhere Oxydationspotential auf der beschleunigenden Wirkung der gebildeten Silberionen beruht, welche bei der Anwesenheit von Chloriden sofort ausgeschaltet werden, so würde er damit die Richtigkeit der „katalytischen Theorie" zugeben; allerdings sagt er: „Es ist meiner Ansicht nach unnötig, hier oder dort katalytische Wirkungen zur Erklärung mit heranzuziehen."[22]) Aber wie erklärt er dann das „höhere Oxydationspotential"? Gibt man andererseits zu, daß das „höhere Oxydationspotential" auf der Anwesenheit von Silber beruht, so erübrigt sich zur Erklärung der Schutzwirkung in den Schatten die Annahme einer „Schutzhülle" vollständig, zumal diese „Schutzhülle" nach Lüppo-Cramers letzter Definition ein ungeklärter Begriff ist.

Die Frage, ob gleichartiges Silber in größerer Konzentration von Persulfat rascher gelöst wird als weniger konzentriertes, ist nach unserer im vorstehenden dargelegten Auffassung a priori dahin zu beantworten, daß sich in destilliertem Wasser nur bei den schwächsten Konzentrationen eine Verzögerung der Einwirkung bemerkbar machen muß, weil hier die Bildung der nötigen Menge beschleunigender Silberionen durch den Primärprozeß immerhin eine erhebliche Zeit in Anspruch nehmen wird, während bei den höheren

Konzentrationen diese Zeit nicht ins Gewicht fällt. In halogenhaltigem Wasser dagegen ist anzunehmen, daß sich wie bei den Negativskalen je nach dem Halogengehalt ein mehr oder weniger weitgehender Schutz der geringen Konzentrationen gegen die Einwirkung zeigen wird. Wir verwandten zur Prüfung dieser Frage zwei verschiedene Methoden, von denen die eine von Schuller[23]) angegeben worden ist und darauf beruht, daß eine homogene Gelatinesilberschicht so gegossen wird, daß sie an den verschiedenen Teilen der Platte eine verschiedene Dichte hat (keilförmig gegossen), während die zweite mit verschieden stark konzentrierten Silberkolloidgelatinelösungen gleicher Schichtdicke arbeitet. Beide Methoden haben die oben ausgesprochenen Erwartungen und dadurch unsere Auffassung des Prozesses vollständig bestätigt. Wenn Lüppo-Cramer sagt, daß die erste Methode mit großen Fehlerquellen behaftet sei, so haben wir ja auch darauf hingewiesen[24]), daß hier die topographischen Verhältnisse der Silberverteilung und die Diffusionsvorgänge nicht die gleichen sind, wie in den gewöhnlichen Negativen. Es ist aber geradezu überraschend, wie sehr die Versuchsresultate bei Zugrundelegung unserer Anschauung diesen veränderten Umständen gerecht werden; so erklärt sich z. B. in Platte 104[25]) die Lage des „Knickes" bei relativ hoher Schwärzung aus den topographischen und Diffusionsverhältnissen in der ungezwungensten Weise. Wir können daher diesen Versuchen absolut keine geringere Beweiskraft zuschreiben, als denen mit kolloidalen Gelatinesilberlösungen, zu welchen wir durch die entsprechenden Versuche Lüppo-Cramers angeregt wurden. Leider kommen wir bei den letztgenannten Versuchen nicht in allen Punkten zu übereinstimmenden experimentellen Resultaten mit Lüppo-Cramer, wofür wir im folgenden die Gründe anzugeben versuchen.

Wir verdanken der Liebenswürdigkeit des Herrn Lüppo-Cramer eine kleine Anzahl seiner A- und B-Platten[26]), sowie eine Probe des von ihm verwendeten Persulfats zu vergleichenden Versuchen, und wir mußten feststellen, daß seine Platten, sowohl bei Verwendung unseres Persulfats als auch mit dem von ihm gelieferten Persulfat sich in mancher Beziehung ganz erheblich anders verhielten als die unsrigen. Allerdings wichen auch unsere Versuchsergebnisse wiederum von denen Lüppo-Cramers mit den gleichen Materialien in manchen Punkten recht beträchtlich ab. In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse unserer Versuche mit Lüppo-Cramers Platten sowie diejenigen seiner Versuche zusammengestellt.

Tabelle 1.

Lüppo-Cramers Silber-Sol-Platten	Zur Entfärbung verwendetes Persulfat	Entfärbungszeiten in Minuten														
		nicht angesäuerte 2% Persulfatlösung						angesäuerte 2% Persulfatlösung								
		Resultate von Lüppo-Cramer			Resultate von Stenger u. Heller			Resultate von Lüppo-Cramer						Resultate von Stenger und Heller in 100 ccm Persulfatlösung		
		Persulfatlösung rein	Persulfatlösung + Ag	Persulfatlösung + Cl	Persulfatlösg. rein	Persutfatlösung + Ag	Persutfatlösung + Cl	in 100 ccm Persulfatlösung 1 Tropfen H_2SO_4	2 Tropfen H_2SO_4	1 ccm H_2SO_4	2 ccm H_2SO_4	Persulfatlösung + Ag	Persulfatlösung + Cl	1 ccm H_2SO_4	1 ccm H_2SO_4 + Ag	H_2SO_4 + Cl
A	Persulfat von Merck rein für Analysen	(13–15)*) (20)**)	—	—	10	8	30	$6^1/_2$—7	$4^1/_2$—5	$1^1/_2$—2	$1^1/_2$—$1^3/_4$	—	—	$1^3/_4$	$1^1/_2$	9
B	Persulfat von Merck rein für Analysen	(30–40)*)	—	—	70	13	80	18—19	$9^1/_2$—10	4—$4^1/_2$	$3^1/_2$	—	—	4	4	11
A	Käufliches Persulfat des Handels	—	—	—	$8^3/_4$	$6^3/_4$	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B	Käufliches Persulfat des Handels	—	—	—	58	$13^1/_2$	64	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*) Laut brieflicher Mitteilung vom 6. August 1913.

**) Laut brieflicher Mitteilung vom 14. August 1913.

Der wesentlichste Unterschied zwischen Lüppo-Cramers A- und B-Platten und den unsrigen[27]) besteht also darin, daß Lüppo-Cramers B-Platte bedeutend längere Zeit zur Entfärbung braucht als seine A-Platte, während unsere B-Platte sich, wenn auch nur ganz unbedeutend, schneller entfärbte als unsere A-Platte. Im engsten Zusammenhang mit dieser sehr langsamen Einwirkung der reinen Persulfatlösung auf die B-Platte Lüppo-Cramers steht die außerordentlich große Beschleunigung, die die Entfärbung durch Silbernitratzusatz erleidet. Denn je langsamer die Bildung von Silberionen aus dem Silber der Platte erfolgt, um so größer muß die Beschleunigung durch zugesetztes Silbernitrat sein. Wir hatten dementsprechend bei unserer B-Platte keine Beschleunigung durch Silbernitrat festgestellt. Wird die Entfärbung der Lüppo-Cramerschen B-Platte durch sehr starkes Ansäuern stark beschleunigt, so ist ein Zusatz von Silbernitrat nicht mehr von beschleunigendem Einfluß, während bei der A-Platte, die nur den zehnten Teil des Silbers enthält, auch dann noch eine geringe Beschleunigung durch Silbernitrat festzustellen ist. Umgekehrt macht sich bei Lüppo-Cramers B-Platte in nicht angesäuerter Lösung nur ein geringer Einfluß eines Halogengehaltes bemerkbar, während derselbe in der stark angesäuerten Lösung bei stark beschleunigter Entfärbungszeit sehr erheblich wird. Lüppo-Cramer macht über Versuche mit Silbernitratzusatz und Halogenzusatz keine Mitteilungen, während wir diese Versuche für das Gesamtbild der Erscheinungen für sehr bedeutungsvoll halten. Der große Unterschied des Verhaltens der Lüppo-Cramerschen B-Platten gegenüber den unsrigen dürfte sich aus unseren weiter unten folgenden Ausführungen in der Hauptsache erklären lassen. Nach unseren Versuchen (Tabelle 1) ist sogar die Entfärbung der Lüppo-Cramerschen B-Platten in nicht angesäuerter Persulfatlösung noch erheblich langsamer als Lüppo-Cramer angibt, während in der stark angesäuerten Lösung vollkommene Übereinstimmung herrscht. Bemerkt sei hier noch, daß der Unterschied in der Wirkung unseres Persulfats und desjenigen Lüppo-Cramers (siehe Tabelle 1) nur gering ist, so daß also auch hierdurch gezeigt wird, daß Lüppo-Cramers Annahme, wir hätten mit einem besonders stark sauren Persulfat gearbeitet, hinfällig wird.

Der erhebliche Unterschied in den absoluten Entfärbungszeiten von unseren Platten und denen Lüppo-Cramers dürfte in der Hauptsache auf folgende Umstände zurückzuführen sein. Die Herstellung der Gelatinesilbersollösung geschah nach den uns in

liebenswürdigster Weise gemachten Mitteilungen Lüppo-Cramers fast genau so, wie sie derselbe beschreibt.[28]) Da es uns aber nur auf den relativen Silbergehalt der Schichten ankam und wir keinen Wert auf die absoluten Silbermengen legten, ließen wir die sehr beträchtliche Wasseraufnahme, welche die Gelatinesilberlösung bei dem sehr langen und oft wiederholten Waschen „in Nudeln“ erleidet, unberücksichtigt, so daß wohl unsere Silberkolloidgelatinelösung für die D-Platten, aus der die anderen Lösungen durch Verdünnung gewonnen wurden, tatsächlich beträchtlich weniger Silber enthielt, und unsere mitgeteilten Zahlen[29]) keinen absoluten, sondern nur relativen Wert haben. Bei dieser Sachlage ist es natürlich, daß die A- und B-Platten Lüppo-Cramers nicht nur absolut längere Entfärbungszeiten brauchten, sondern daß auch die B-Platten bedeutend langsamer entfärbt wurden als die A-Platten. Wir geben gern zu, daß in diesem Punkte unsere ungenauen Angaben an der Unstimmigkeit Schuld tragen. Hierzu kommt nun offenbar noch ein anderer Umstand. Unsere Untersuchungen wurden in großen Pausen immer mit dem Persulfat (Handelsprodukt von Kahlbaum) ausgeführt, wie es gerade im photochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zur allgemeinen Benutzung der Laboranten zur Verfügung stand. Die Tabelle 1 zeigt nun, wie enorm groß gerade bei diesen Versuchen der Einfluß der Azidität auf die Entfärbungszeiten ist. Offenbar wurde gerade diese Versuchsreihe von uns mit einem Persulfat von relativ großer eigener Azidität ausgeführt. Das Zusammenwirken dieser beiden Umstände wird am besten verdeutlicht, wenn man aus Tabelle 1 feststellt, daß die Platten A und B Lüppo-Cramers bei einem Ansäuern der 2%igen Persulfatlösung mit 2 Tropfen Schwefelsäure auf 100 ccm sich fast genau so verhalten wie unsere Platten C und D in nicht angesäuerter Lösung.[30])

Wir haben nun die Versuche unter genauer Innehaltung der absoluten Mengen wiederholt, indem das überschüssige, beim Waschen in Nudeln aufgenommene Wasser im Exsikkator wieder entfernt wurde, und unter Verwendung eines Persulfats, welches nur ganz schwach sauer reagierte. Die Gelatine, die wir zu unsern ersten Versuchen[31]) verwandten, war ein Fabrikat von Stöss & Co. in Heidelberg. Dieselbe zeigte bei Prüfung nach der von Lüppo-Cramer angegebenen Methode[32]) einen schwachen Chlorgehalt. Zu unseren neuen Versuchen benutzten wir dieselbe Gelatine, und zwar bei einer Versuchsreihe ohne dieselbe vorher durch Waschen vom

Chlor zu befreien, bei einer anderen Versuchsreihe nach gründlichem vielstündigen Auswaschen in Nudeln. Es ergab sich bei den beiden Versuchsreihen kein Unterschied, so daß also der sehr geringe Chlorgehalt der Gelatine als Fehlerquelle nicht in Frage kommt. Eine andere (englische) Gelatine von Nelson, deren Chlorreaktion noch ein wenig schwächer war als die der deutschen, und die auch gründlich gewaschen worden war, erwies sich als nicht geeignet, da die Gelatine bei der Einwirkung der Persulfatlösung mehr oder weniger angegriffen wurde und die Schicht sich oft teilweise oder ganz vom Glase loslöste, so daß die Resultate ganz unsicher wurden. Es scheint also auch die Beschaffenheit der Gelatine nicht ohne Einfluß auf die Resultate zu sein.

Bei dem veränderten absoluten Silbergehalt der Platten zogen wir es vor, eine andere Skala der absoluten Silbermengen zu verwenden, wobei wir aber die Mengen der Platten A und B unserer früheren Angabe[33]), die auch von Lüppo-Cramer angewandt worden sind, aufrecht erhielten und noch drei andere Mengenverhältnisse in annähernd gleichmäßigen Intervallen in Anwendung brachten. Wir haben also jetzt:

A/4 = 1/4 ccm 5 % Silberkolloidlösung auf 100 ccm 10 % Gelatinelösung
A = 1 „ 5 % „ „ 100 „ 10 % „
3 A = 3 „ 5 % „ „ 100 „ 10 % „
B = 10 „ 5 % „ „ 100 „ 10 % „
3 B = 30 „ 5 % „ „ 100 „ 10 % „

Die folgende Tabelle 2 enthält die Entfärbungszeiten.

Tabelle 2.

Plattensorte	Entfärbungszeiten in Minuten — 2 %ige Persulfatlösung			
	—	dazu auf 10 ccm 1 ccm 1 %ige $AgNO_3$-Lösung	dazu auf 10 ccm Lösung Zusatz von 1 %iger NaCl-Lösung: Menge des Zusatzes in ccm	Entfärbungszeit
A/4	7′ 15″	4′ 50″	0,1—0,2	17′
A	9′ 5″	6′ 50″	0,2—0,3	40′
3 A	13′ 40″	11′ 10″	0,3—0,4	50′
B	18′ 30″	16′ 15″	0,7—1,0	über 60′
3 B	22′ 30″	19′	2,0—2,5	über 90′

Alle angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren nicht erheblich voneinander abweichenden Beobachtungen. Über die

Fehlergrenze dieser Beobachtungen sei erwähnt, daß die Bemerkung Lüppo-Cramers, man könne die Entfärbung gar nicht auf 15 Sekunden genau angeben, u. E. insoweit richtig ist, als sie sich auf verschiedene Beobachter bezieht, daß dagegen derselbe Beobachter bei vergleichenden gleichzeitigen Versuchen allerdings die Zeitdifferenz sehr wohl auf 15 Sekunden genau angeben kann. Es ist also bei allen Silberkonzentrationen eine Beschleunigung durch Silbernitratzusatz zu beobachten, welche aber bei zunehmenden Konzentrationen relativ geringer wird. Chlorzusatz verzögert die Entfärbung sehr erheblich. Die Platten A/4 und A bleiben dabei vollständig klar, während sich bei den größeren Konzentrationen im Verlaufe der Einwirkung eine Beschlagbildung zeigt und sich eine allmähliche Umwandlung des Silbers in Chlorsilber vollzieht.

Wesentlich anders wird das Bild, wenn die Persulfatlösung ganz schwach angesäuert wird (1 Tropfen Schwefelsäure auf 100 ccm Lösung). Die hierbei gefundenen Entfärbungszeiten gibt die folgende Tabelle 3 an.

Tabelle 3.

Plattensorte	Entfärbungszeiten in Minuten			
	2 %ige Persulfatlösung auf 100 ccm 1 Tropfen H_2SO_4			
	—	dazu auf 10 ccm 1 ccm 1 %ige $AgNO_3$-Lösung	dazu auf 10 ccm Lösung Zusatz von 1 %iger NaCl-Lösung: Menge des Zusatzes in ccm	Entfärbungszeit
A/4	4′ 45″	3′ 20″	0,1—0,2	8′ 10″
A	5′ 30″	4′ 50″	0,2—0,3	12′ 30″
3A	5′ 30″	5′ 30″	0,3—0,4	21′
B	6′ 20″	6′ 20″	0,7—1,0	32′
3B	8′ 45″	8′ 45″	2,0—2,5	über 60′

In der schwach sauren Lösung macht sich also nur bei den Platten A/4 ein erheblicher Einfluß des Silbernitratzusatzes geltend, bei den Platten A ist der Einfluß nur gering und bei den stärkeren Silberkonzentrationen ist er nicht mehr festzustellen.

In der schwach sauren Persulfatlösung ohne Zusatz ist die Entfärbungszeit der Platten A nicht sehr erheblich länger als die der Platten A/4, die der Platten 3A aber gleich derjenigen der Platten A.

Versuche mit stärker angesäuerter Persulfatlösung (3 Tropfen

Schwefelsäure auf 100 ccm) ergaben ganz entsprechende Resultate bei verminderten Entfärbungszeiten. Diese Resultate enthält Tabelle 4.

Tabelle 4.

Plattensorte	Entfärbungszeiten in Minuten	
	2 °/₀ige Persulfatlösung	
	auf 100 ccm Lösung 3 Tropfen H_2SO_4	ebenso angesäuert, dazu auf 10 ccm Lösung 1 ccm 1 °/₀ige $AgNO_3$-Lösung
A/4	2′ 25″	1′ 35″
A	2′ 25″	2′ 10″
3 A	3′ 00″	3′ 00″
B	4′ 20″	4′ 20″
3 B	6′ 15″	6′ 15″

Entsprechend der größeren allgemeinen Reaktionsgeschwindigkeit werden schon die Platten A ebenso schnell entfärbt wie die Platten A/4. Eine erhebliche Beschleunigung durch Silbernitrat ist nur noch bei den Platten A/4 festzustellen.

Versuche mit dem uns von Lüppo-Cramer gesandten Persulfat ergaben keine wesentlichen Unterschiede; die Entfärbungszeiten waren im allgemeinen etwas länger.

Dem Sinne nach werden also unsere früher mitgeteilten Beobachtungen durch unsere neuen Versuche in jeder Beziehung bestätigt. Da wir damals mit einem ziemlich stark sauer reagierenden Handelsprodukt arbeiteten, mußten wir diesmal die Lösung des Persulfats ganz schwach ansäuern, um zu entsprechenden Resultaten zu gelangen. Zugegeben ist allerdings, daß die Erscheinungen bei unseren ersten Versuchen sich eindringlicher darstellten als bei unserer neuen Versuchsreihe, insofern damals die konzentrierteren Platten B sich, wenn auch nur sehr unbedeutend, schneller entfärbten als die Platten A, während jetzt die Platten 3 A die gleiche Zeit zur Entfärbung brauchten wie die Platten A; doch ist dieser Unterschied kein wesentlicher, sondern nur ein gradueller und daraus zu erklären, daß es natürlich nicht gelang, ganz die gleichen Konzentrations- und Aziditätsverhältnisse wie damals herzustellen. Aber alle diese Erscheinungen hängen ja im höchsten Grade ab von der Konzentration des Silbers und von der Azidität der Lösung.

Unsere Darlegungen, welche die Bildung eines Chlorsilberbeschlages auf den Schichten betreffen, und welche die Tatsache

behandelten, daß sich ein solcher Beschlag bei ganz geringem Chlorgehalt schneller zeigt als bei einem größeren Chlorgehalt, scheint Lüppo-Cramer nicht in unserem Sinne aufgefaßt zu haben. Ist der Chlorgehalt so gering, daß die in die Schicht diffundierenden Chlorionen die durch den primären Prozeß entstehenden Silberionen nicht parallysieren können, so tritt der sekundäre Prozeß in Kraft; die sich nun zahlreicher bildenden Silberionen treffen an der Grenzfläche mit den Chlorionen der Lösung zusammen und bilden mit ihnen einen Chlorsilberbeschlag; bei den stärkeren Silberkonzentrationen ist die Bildung der Silberionen so lebhaft, daß auch gleichzeitig eine Trübung der Persulfatlösung durch Chlorsilberausscheidung auftritt, wie wir dies mehrfach feststellten.[34]) Ist der Chlorgehalt größer, so daß er das Auftreten des sekundären Prozesses verhindert, so bilden sich die Silberionen nur ganz langsam und werden schon innerhalb der Schicht in Chlorsilber umgewandelt; die sehr langsam verlaufende Entfärbung ist dann mit einer vollständigen Umwandlung des Silbers in Chlorsilber verbunden.

Zwischen diesen beiden Grenzfällen wird es noch einen Zwischenzustand geben, in welchem sich freie Silberionen in der Schicht bilden können, aber nur sehr langsam und nicht in genügender Menge zur Einleitung des sekundären Prozesses. Diese Silberionen werden beim Hinausdiffundieren aus der Schicht ebenfalls einen Chlorsilberbeschlag bilden, der aber natürlich später auftritt als bei ganz geringem Chlorgehalt. Dieses spätere Auftreten des Chlorsilberbeschlages bei größerem Chlorgehalt und der Umstand, daß der früher und intensiver auftretende Chlorsilberbeschlag bei ganz minimalem Chlorgehalt die Silberschicht nicht vor schneller Entfärbung schützt, scheinen uns allerdings eine weitere Stütze unserer Auffassung zu sein.

Selbstverständlich stehen diese Verhältnisse außerdem mit dem Pringsheimschen Gesetz durchaus in Einklang. Eine vollständige Analogie mit der Abschwächung in chloridhaltiger Chromsäure und Salpetersäure ist aber nicht vorhanden.

Die Resultate bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösung mit oder ohne Zusatz von Silbernitrat bzw. Chlornatrium auf Silberkolloidgelatineplatten verschiedener Konzentration sind also in allen Punkten genau diejenigen, welche nach unserer Auffassung des Ammoniumpersulfatprozesses und nach unseren anderen eingehenden Versuchen zu erwarten waren. Es ergibt sich in keinem Punkte ein Widerspruch mit unserer Auffassung oder mit anderen

Versuchsresultaten. Die Versuche zeigen im Verein mit unseren übrigen Versuchen, daß die katalytische Wirkung der gebildeten Silberionen das Hauptagens bei der Persulfatabschwächung ist; daß daneben dispersoidchemische Verschiedenheiten des Negativsilbers den Prozeß erheblich beeinflussen, soll durchaus nicht bestritten werden und ist von uns bereits früher zugegeben worden. Wir hoffen, daß die Auseindersetzungen über die Persulfatabschwächung, wie sie zwischen Herrn Lüppo-Cramer und uns in rein sachlicher Weise stattgefunden haben, hiermit abgeschlossen sind. Auch wir hegen den Wunsch, wie ihn Lüppo-Cramer auch schon ausgesprochen hat, daß nunmehr zur Klärung noch vorhandener Differenzpunkte von dritter, seither unbeteiligter Seite in die Diskussion eingegriffen werden möge, nachdem wir in vorliegender Arbeit nochmals unsere Auffassung des Persulfatprozesses eingehend dargelegt haben.

Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. Reprod.-Technik XII. 1910. S. 162. 178; XIII. 1911. S. 5. 20. 34. 50. 70. 84. 100; Photogr. Rundschau **24.** 1910. 199.

2) Handbuch **3.** 5. Aufl. 1903. 247.

3) Photogr. Rundschau **24.** 1910. 161; Photogr. Rundschau u. Mitteilungen **49.** 1912. 235 u. 249.

4) Zeitschr. f. wiss. Phot. **6.** 1908. 130.

5) Wir verweisen auf unsere früheren Mitteilungen in dieser Zeitschrift. I. Mitteilung **9.** 1910. 73; II. Mitteilung **9.** 1911. 389; III. Mitteilung **12.** 1913. 309.

6) Photogr. Korrespondenz **47.** 1910. 489; **48.** 1911. 495; **49.** 1912. 119; **51.** 1914. 240.

7) Ein Unterschied in den Beobachtungsresultaten existiert nur bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Schichten von kolloidem Silber (es wird an späterer Stelle davon die Rede sein); dieser Unterschied kann aber die Erklärung der nicht angezweifelten Beobachtungen in keiner Weise modifizieren.

8) Photogr. Korrespondenz **51.** 1914. 240.

9) Photogr. Rundschau **24.** 1910. 113 u. 165.

10) Zeitschr. f. wiss. Phot. **6.** 1908. 131.

11) Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 1913. 316 u. f.

12) Ebenda S. 311 u. f.

13) Zeitschr. f. Reprod.-Technik XIII. 1911. 84 u. f.; Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 1913. 313 u. 336.

14) Photogr. Rundschau u. Mitteilungen **49.** 1912. 267.



15) In unserer dritten Mitteilung in der Zeitschr. f. wiss. Phot **12.** 1913. 314. Tabelle 2.

16) Ebenda S. 312.

17) Photogr. Korrespondenz **51.** 1914. 245.

18) Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 1913. 317.

19) Ebenda S. 333.

20) Ebenda **9.** 1911. 391 u. f.; **12.** 1913. 326.

21) Ebenda **12.** 1913. 326.

22) Photogr. Korrespondenz **51.** 1914. 250.

23) Photogr. Rundschau u. Mitteilungen **49.** 1912. 239.

24) Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 1913. 335 u. 340, Anm. 45.

25) Ebenda S. 334 u. 336.

26) Ebenda S. 329; Photogr. Korrespondenz **51.** 1914. 252.

27) Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 1913. 331.

28) Photogr. Korrespondenz **51.** 1914. 252.

29) Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 1913. 329.

30) Ebenda S. 331.

31) Ebenda S. 329.

32) Kolloid-Zeitschr. **5.** 249.

33) Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 1913. 329.

34) Ebenda S. 332.

Berlin-Charlottenburg, Photochem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, im Juli 1914.

(Eingegangen am 26. Juli 1914.)

Über die Lichtempfindlichkeit von Ferrisalzen.

Von

Chr. Winther u. H. Oxholt-Howe.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kopenhagen.)

Mit 5 Figuren.

Einleitung.

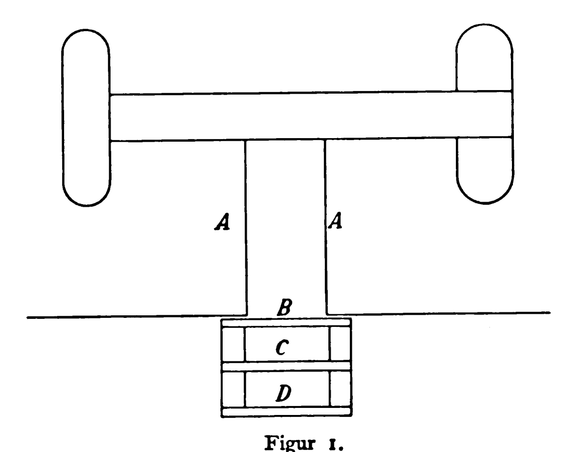
Die einzige vergleichende Untersuchung über die Lichtempfindlichkeit von organischen Ferrisalzen rührt von Eder[1]) her, der für wässerige Lösungen mit 0,75 % Eisen und äquimolare Mengen der organischen Substanzen die folgende Tabelle (für Tageslicht) aufstellt, die auch für die Grenzen 1—5 % Ferrichlorid gültig sein soll.

Ferrichlorid + Oxalsäure	100
Ferrioxalat	89
Ammoniumferrioxalat	80
Kaliumferrioxalat	78
Ferritartrat	80
Ammoniumferritartrat	80
Ammoniumferrizitrat	15
Ferrichlorid + Zitronensäure	19
Ferrichlorid + Weinsäure	25

Aus diesen Zahlen zieht Eder die Folgerung, daß die Lichtempfindlichkeit der untersuchten Salze der Oxydierbark eit der entsprechenden Säuren parallel verläuft. Eine solche Parallelität würde in theoretischer Hinsicht von großem Interesse sein und es erschien uns deshalb angebracht, die Frage genau zu untersuchen, wobei das Konzentrationsgebiet möglichst groß gewählt, und vor allem mit monochromatischem Lichte quantitativ gearbeitet werden sollte.

Die Untersuchungsmethode.

Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe (220 Volt, 3,2 Amp.) der Firma Heraeus. Aus der seitlichen Strahlung dieser Lampe wurde nur der zwischen den senkrechten, mattschwarz gestrichenen Wänden *A* gelangende Teil benutzt, der durch die Öffnung *B* in die Filterküvette *C* eintrat (Figur 1). Abstand von der Oberfläche des Leuchtrohres bis zur ersten Fläche der Küvette 6 cm. Die Küvette *C* war aus einem ausgeschnittenen Rahmen aus massivem Glase von der Dicke 1,0 cm gebildet, auf welchem zwei Bergkristallplatten mittelst Picein gekittet wurden. Oben wurde ein dicht schließender Ebonitstopfen mit Picein eingekittet, durch welchen zwei Glasröhren geführt wurden, von welchen die eine unten fein



Figur 1.

ausgezogen war und nahe bis zum Boden der Küvette reichte, während die andere dicht unter dem Stopfen endete. Hinten auf der Filterküvette wurde die Bestrahlungsküvette *D* mittelst einer Mischung aus Wachs, venetianischem Terpentin, Guttapercha und ein wenig Harz lose aber wasserdicht aufgesetzt. Diese Küvette war aus einem ähnlichen Rahmen, wie der oben beschriebene, gebildet, worauf aber nur eine Bergkristallplatte aufgekittet war.

Dicht hinter der Bestrahlungsküvette wurde das von dem einen von uns[2]) beschriebene Fluorometer gestellt. Das Instrument sollte hier sowohl für absolute Energiemessungen als auch für die zur Feststellung der Reaktionsgeschwindigkeit notwendigen Absorptionsmessungen benutzt werden. Die letzteren wurden dadurch erhalten, daß die durch die Bestrahlungsküvette gegangene Lichtmenge ge-

messen wurde, wenn die Küvette einmal mit Wasser, das zweite Mal mit der betreffenden Lösung beschickt war. Die Energiemessungen wurden dadurch gewonnen, daß die Bestrahlungsküvette vollkommen entfernt wurde. Indem das Fluorometer dann dicht hinter der Filterküvette gestellt wurde, konnte die in die zu bestrahlende Lösung hineintretende Lichtmenge ihrem absoluten Wert nach gemessen werden.

Als Zeugnisse für die hierdurch erreichbare Genauigkeit seien die folgenden Beobachtungen (Tabelle 1—4) über einige Mischungen mit Oxalat angeführt. Die Tabellen enthalten die Wellenlängen, die Konzentration des Ferrichlorids in der Mischung, die Bestrahlungszeit in Minuten und endlich die Fluorometerablesungen in Zentimetern.

Tabelle 1.

436 $\mu\mu$

$FeCl_3$ 0,0067-molar

Zeit	I	II
0	3,28	3,32
10	3,46	3,47
20	3,53	3,48
30	3,53	3,56
40	3,51	3,56
Doppelküvette m. Wasser	3,97	3,93
Einzelküvette	4,12	4,13

Tabelle 2.

405 $\mu\mu$

$FeCl_3$ 0,0067-molar

Zeit	I	II	III
0	1,39	1,39	1,39
10	1,88	1,89	1,83
20	2,03	2,06	2,07
30	2,08	2,03	2,03
Doppelküvette m. Wasser	3,46	3,46	3,45
Einzelküvette	3,89	3,89	3,88

Tabelle 3.

366 $\mu\mu$

$FeCl_3$ 0,0033-molar

Zeit	I	II
0	1,58	1,53
10	1,73	1,71
20	1,99	1,98
30	2,11	2,07
40	2,28	2,36
60	2,32	—
80	2,38	—
Doppelküvette m. Wasser	2,40	2,40
Einzelküvette	2,86	2,86

Tabelle 4.

313 $\mu\mu$

$FeCl_3$ 0,0033-molar

Zeit	I	II
0	1,03	1,02
10	1,52	1,51
20	1,97	1,97
30	2,08	2,15
40	2,10	2,16
50	2,15	2,18
Doppelküvette m. Wasser	2,55	2,55
Einzelküvette	2,97	2,97

Als Strahlenfilter wurden die von dem einen von uns[3]) beschriebenen Lösungen für die Wellenlängen 436, 405, 366 und 313 $\mu\mu$ benutzt. Die Filterlösung wurde mit Hilfe einer hochgestellten Vorratsflasche langsam durch die Filterküvette getrieben. Um die Erwärmung der zu bestrahlenden Flüssigkeit noch wirk-

samer zu verhindern, wurden zwei massive Messingstücke mit Hilfe von Gummibändern an die Seiten der Doppelküvette gepreßt und das ganze System auf eine massive Messingplatte gestellt. Im Laufe einer halben Stunde stieg dabei die Temperatur z. B. bei Ferrioxalat und 405 $\mu\mu$ nur von 17,3—23,3°, worauf sie konstant blieb.

Als Untersuchungsobjekte dienten 0,187-molare Lösungen von Ammonium-oxalat, -succinat, -tartrat, -zitrat und -acetat, die mit je 0,5 Volumina einer Ferrichloridlösung verschiedener Konzentration gemischt wurden. Bei den Tartrat- und Zitratlösungen ergab sich dabei mehrmals ein Einfluß des Alters der Ferrichloridlösung und der Mischung auf die Absorption der letzteren, wogegen die Lichtempfindlichkeit davon ziemlich unabhängig war. Um jedoch von derartigen Einflüssen unabhängig zu sein, wurde die Hauptmenge der Beobachtungen mit Mischungen durchgeführt, die aus frisch verdünnten Ferrichloridlösungen bereitet waren und nach eintägigem Stehen untersucht wurden. Nur die Acetatlösungen mußten sogleich untersucht werden, weil sie bis zum nächsten Tag vollkommen ausflockten.

Wie der eine von uns früher[4]) gefunden hat, zeigen die Mischungen von Ammoniumoxalat und verdünntem Ferrichlorid eine auf Sauerstoffhemmung beruhende Induktionsperiode. Da auch die übrigen, hier besprochenen Mischungen die gleiche Eigentümlichkeit aufzeigen, wurde der größte Teil des Sauerstoffes vor der Bestrahlung entfernt, was durch halbstündiges Durchleiten von reinem Kohlendioxyd (mit Chromochlorid gereinigte Bomben-Kohlensäure) geschah.

Bei den meisten der untersuchten Mischungen nahm die Lichtabsorption während der Bestrahlung stetig ab, bis ein Grenzwert erreicht war, der dann als der Absorptionswert des zugehörigen Ferrosalzes angesehen wurde. Bei den Oxalatlösungen wurde diese Annahme dadurch bestätigt, daß die bis zum Grenzwert bestrahlten Lösungen im Dunkeln mit einer bestimmten Menge von Merkurichloridlösung vermischt wurden.[5]) Es wurden dabei eben diejenigen Kalomelmengen erhalten, die bei der entsprechenden Menge Ferrosalz zu erwarten standen. In den übrigen Lösungen konnte eine solche Kalomelfällung nicht hervorgerufen werden, und die Endabsorptionen wurden deshalb mit den Absorptionen der entsprechenden Ferrosalzlösungen direkt verglichen.

Die Berechnung der Versuche.

Zuerst werden die Absorptionskoeffizienten $\left(\alpha = \div \log_{10} \frac{J}{J_0}\right)$ des Ferri- und des entsprechenden Ferrosalzes (α_1 resp. α_2) berechnet. Nach dem früher beschriebenen Prinzip des Fluorometers[6]) hat man:

$$\alpha_1 = \frac{(m + m_n)(d_0 \div d_1)}{c}$$

$$\alpha_2 = \frac{(m + m_n)(d_0 \div d_\infty)}{c},$$

wo $(m + m_n)$ eine für jede Wellenlänge bekannte Fluorometerkonstante, d_0 die Fluorometereinstellung hinter der Doppelküvette mit Wasser (siehe oben), d_1 und d_∞ die anfängliche und schließliche Einstellung hinter der Doppelküvette mit der Salzlösung, und c die totale Eisenkonzentration (in Molen) bedeutet.

Während der Bestrahlung enthält die Lösung zwei absorbierende Stoffe (indem das Ferrisalz vorläufig als nur aus einem Stoff bestehend angesehen wird). Da

$$\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 = \alpha c = (m + m_n)(d_0 \div d)$$

ist, wo d die jeweilige Fluorometerablesung, c_1 und c_2 die Konzentrationen des Ferri-, resp. Ferrosalzes bedeuten und

$$c_1 + c_2 = c,$$

so wird die jeweilige Konzentration des Ferrisalzes aus der Formel

$$c_1 = \frac{(m + m_n)(d_0 \div d) \div \alpha_2 c}{\alpha_1 - \alpha_2}$$

gefunden.

Aus der hiernach zu jeder Zeit bekannten Konzentration des Ferrisalzes läßt sich derjenige Bruchteil des einfallenden Lichtes berechnen, welchen das Ferrisalz allein absorbiert und daraus weiter der während eines gewissen Zeitraumes im Mittel absorbierte Bruchteil der gesamten während dieser Zeit einfallenden Lichtmenge. Mit Hilfe der Fluorometerbeobachtungen hinter der Filterküvette lassen sich diese relativen Werte in absolute Werte (Erg) umsetzen. Indem die während der gleichen Zeiträume stattgefundene Umwandlung des Ferrisalzes bekannt ist, läßt sich die „Quantenempfindlichkeit" berechnen, also diejenige Anzahl von Elektronen, die durch die Absorption eines Quantums freigemacht wird.[7]) Es zeigte sich wider Erwarten[8]), daß diese Quantenempfindlichkeit überall größer als 1 ist, wonach die Lichtreduktion der organischen

Ferrisalze zu den katalytischen Lichtreaktionen gezählt werden muß. Die Werte der Quantenempfindlichkeit bewegen sich zwischen 3 und 100. Es hat aber gar keinen Zweck, die Zahlen aufzuführen, da sie mit der Wellenlänge, der Konzentration und der Zeit stark variieren. Abgesehen von einigen Unregelmäßigkeiten, die auf Versuchsfehlern beruhen, zeigt sich ganz allgemein, daß die Quantenempfindlichkeit mit der Konzentration und der Bestrahlungszeit steigt. Das gleiche gilt dann auch für die „spezifische photochemische Wirkung“.[9])

Die Lichtempfindlichkeit.

In verschiedenen Arbeiten[10]) hat A. Benrath für weit konzentriertere Lösungen die Regelmäßigkeit gefunden, daß die umgewandelten Stoffmengen der Bestrahlungszeit proportional sind, daß also die Reaktion von der nullten Ordnung ist. Beim Durchsehen des uns vorliegenden Materials tritt uns nun in der weit überwiegenden Mehrzahl der Fälle die gleiche Erscheinung entgegen, wie die nachfolgende Zusammenstellung (Tabelle 5—9) zeigt, wo die molaren Konzentrationen überall in Millimol ausgedrückt sind. Die Bestrahlungszeiten, die hier nicht angegeben sind, haben innerhalb der gleichen Versuchsreihe denselben Wert.

Tabelle 5.

Ferrioxalat.

λ	405	366		366	366	313 $\mu\mu$
c	1,67	1,67		0,67	0,33	0,33
	0,86	0,27	0,42	0,08	0,06	0,14
	0,84	0,43	0,25	0,27	0,10	0,14
		0,18	0,67	0,12	0,05	0,04
		0,10	0,33	0,09	0,09	
		0,30		0,11	0,03	

Tabelle 6.

Ferrisuccinat.

λ	436		405		405	366		366 $\mu\mu$	
c	0,67		0,67		0,33	0,67		0,33	
	0,16	0,29	0,35	0,35	0,09	0,14	0,25	0,13	0,17
	0,17	0,38	0,30	0,24	0,10	0,31	0,24	0,13	0,07
	0,10		0,02	0,08	0,09	0,22	0,18	0,06	0,02
	0,18				0,05				0,05
	0,06								0,02

Tabelle 7.

Ferritartrat.

λ	405	405		366	366			313 $\mu\mu$
c	1,67	0,67		0,67	0,33			0,33
	0,62	0,21	0,26	0,18	0,16	0,13	0,18	0,12
	0,41	0,26	0,14	0,14	0,09	0,12	0,15	0,18
	0,32	0,18	0,16	0,18	0,08	0,08		
	0,32	0,02		0,16				

Tabelle 8.

Ferrizitrat.

λ	405	366	366		313	313 $\mu\mu$
c	1,67	0,67	0,33		0,67	0,33
	0,92	0,35	0,25	0,11	0,24	0,15
	0,50	0,32	0,03	0,08	0,43	0,18
	0,25		0,05	0,04		
				0,08		
				0,01		

Tabelle 9.

Ferriacetat.

λ	405	366 $\mu\mu$
c	0,33	0,33
	0,17	0,21
	0,16	0,03
		0,06
		0,03

Wenn man von dem jeweilig letzten Zeitraum absieht, während welchem die Reaktion zu Ende läuft, so zeigt diese Zusammenstellung, daß 24 Versuchsreihen eine unregelmäßige Variation und nur 6 Reihen eine, meistens sehr plötzliche, Abnahme der Lichtempfindlichkeit mit der Zeit aufzeigen, so daß diese Konstanz wohl als wirklich vorhanden angesehen werden darf.

Außer den oben angegebenen liegen noch 13 Versuchsreihen vor, bei welchen die Reaktion schon im zweiten Zeitraum zu Ende gelaufen ist, so daß eine Konstanz der Empfindlichkeit nicht zum Ausdruck kommen kann.

Die Lichtempfindlichkeit dieser Lösungen darf hiernach ganz allgemein als von der Zeit, also auch von der totalen Absorption unabhängig angesehen werden.

Es wurde deshalb für jede Versuchsreihe der Mittelwert aus der in gleichen Zeiträumen stattfindenden Umwandlung genommen, wobei der letzte Zeitraum, in dem die Reaktion zu Ende lief, außer acht gelassen wurde. Darauf wurde aus den Fluorometerbeobachtungen direkt hinter der Filterküvette der für jede einzelne Ver-

suchsreihe gültige Energiewert in Erg pro 1 qmm und Sekunde berechnet. Diese Werte variieren für die Wellenlänge 436 $\mu\mu$ zwischen 13,8 und 5,2 Erg, für 405 $\mu\mu$ zwischen 6,8 und 4,2 Erg, für 366 $\mu\mu$ zwischen 6,0 und 2,5 Erg, für 313 $\mu\mu$ zwischen 3,4 und 3,0 Erg. Daraus wurden weiter die Energiemengen pro 5 qcm Eintrittsfläche und für die jeweilige Bestrahlungszeit (10 resp. 5 Minuten) berechnet.

Die Quotienten aus den Mittelwerten der umgewandelten Stoffmengen und den gleichzeitig einfallenden Energiemengen werden im folgenden als Lichtempfindlichkeit bezeichnet. Sie sind mit 10^{10} multipliziert, in den folgenden Tabellen (10—14) unter L aufgeführt. Gleichzeitig sind die Absorptionskoeffizienten α_1 und α_2 des entsprechenden Ferri- resp. Ferrosalzes angeführt. Die totale Eisenkonzentration c ist in Millimol aufgeführt worden.

Tabelle 10.

Ferrioxalat.

λ	436	405				366			313 $\mu\mu$	
c	6,7	6,7	3,3	1,67	0,67	1,67	0,67	0,33	0,67	0,33
L	11	25	14	6,2	ca. 0,3	2,9	0,77	0,72	ca. 4	0,7
α_1	0,05	0,12	0,16	0,31	0,64	0,57	0,82	1,32	0,9	1,5
α_2	0,03	0,08	0,10	0,11	ca. 0,6	0,34	0,26	0,05	ca. 0,9	0,5

Tabelle 11.

Ferrisuccinat.

	436		405			366		313 $\mu\mu$
c	1,67	0,67	1,67	0,67	0,33	0,67	0,33	0,33
L	10,0	1,2	5,8	2,2	1,3	2,3	1,0	4,5
α_1	0,23	0,49	0,60	0,76	1,84	1,13	2,35	1,76
α_2	0,16	0,14	0,51	0,46	0,46	0,55	1,04	1,48

Tabelle 12.

Ferritartrat.

λ	436		405		366		313 $\mu\mu$	
c	3,33	1,67	1,67	0,67	0,67	0,33	0,67	0,33
L	39	4,9	3,3	1,7	1,5	0,6	7,5	3,1
α_1	0,24	0,19	0,51	1,1	1,06	1,92	0,77	1,71
α_2	0,17	0,09	0,29	0,25	0,09	0,49	0,68	0,96

Tabelle 13.

Ferrizitrat.

λ	436		405			366		313 $\mu\mu$		
c	3,33	1,67	3,33	1,67	0,67	0,67	0,33	3,33	0,67	0,33
L	0	5,6	0	3,7	4,0	3,2	0,8	0	7,6	3,5
α_1	0,11	0,08	0,33	0,53	0,87	1,69	2,35	0,15	0,69	1,54
α_2	—	0	—	0,37	0,45	1,12	0,57	—	0,41	0,82

Tabelle 14.

Ferriacetat.

λ	405	366 $\mu\mu$
c	0,33	0,33
L	0,8	0,8
α_1	1,12	1,31
α_2	0,02	0,03

Das Ferriacetat konnte nur bei dieser Konzentration untersucht werden, da die konzentrierteren Lösungen stets schnell ausflockten.

Bei Durchsicht der obigen Tabellen ergibt sich die Tatsache, daß, für eine gegebene Konzentration eines jeden Ferrisalzes, die pro Einheit der einfallenden Lichtmenge gemessene Lichtempfindlichkeit fast ohne Ausnahme desto größer ist, je kleiner der Absorptionskoeffizient der Lösung ist, d. h. die Absorptionskurve und die Empfindlichkeitskurve verlaufen antibat. Wird die Lichtempfindlichkeit auf der Einheit der anfänglich absorbierten Lichtmenge umgerechnet, so tritt natürlich die Antibasie noch deutlicher hervor.

Man kann nun entweder, wie Luther und Shannon Forbes[11]) es bei der Reaktion Chinin-Chromsäure gemacht haben, dieses Ergebnis einfach ad notam nehmen, oder auch versuchen, mit seiner Hilfe weiter fortzudringen. Es geschieht dies am leichtesten dadurch, daß man von dem Axiom ausgeht, daß die Lichtempfindlichkeit des einzelnen lichtempfindlichen Stoffes (oder der einzelnen Stoffgruppe) innerhalb des einzelnen Absorptionsbandes stets der von diesem Stoff absorbierten Energiemenge proportional ist.

Hiervon ausgehend läßt sich die oben besprochene Antibasie nun dahin deuten, daß die betreffenden Lösungen wenigstens zwei Stoffe enthalten, von welchen der eine lichtempfindlich ist, während der andere für den größten Teil der Absorption verantwortlich gemacht werden muß.

Wird die unbekannte Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes c_1, sein Absorptionskoeffizient α_1 genannt, so bedeutet die gemachte Voraussetzung, daß

$$L : \frac{\alpha_1 c_1}{\alpha c}(1 \div 10^{-\alpha c}) = k,$$

wo k eine Konstante ist, oder

$$\alpha_1 c_1 = \frac{L \cdot \alpha c}{k(1 \div 10^{-\alpha c})}.$$

Für die gleiche Lösung, aber eine andere Wellenlänge, hat man

$$\alpha_1' c_1 = \frac{L' \cdot \alpha' c}{k(1 \div 10^{-\alpha' c})},$$

woraus

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_1'} = \frac{L\,\alpha(1 - 10^{-\alpha' c})}{L\,\alpha'(1 - 10^{-\alpha c})}.$$

Aus den bekannten Daten lassen sich also die relativen Absorptionskoeffizienten des eigentlich lichtempfindlichen Bestandteiles berechnen. Die hier vorliegenden Werte für Lichtempfindlichkeit und Absorption sind aber mit so großen Fehlern behaftet (10—20%, die bei diesen Rechnungen in sehr ungünstiger Weise vergrößert werden), daß die im folgenden durchgeführten Rechnungen nur zur Orientierung dienen können.

Die folgende Tabelle 15 enthält die Konzentrationen, Wellenlängen und die entsprechenden Verhälnisse $\alpha_1 : \alpha_1'$.

Tabelle 15.

λ	Oxalat		Succinat				Tartrat				Zitrat			
	c	$\alpha_1 : \alpha_1'$	c	$\alpha_1 : \alpha_1'$	c	$\alpha_1 : \alpha_1'$	c	$\alpha_1 : \alpha_1'$	c	$\alpha_1 : \alpha_1'$	c	$\alpha_1 : \alpha_1'$	c	$\alpha_1 : \alpha_1'$
313 / 366	0,33	1,0	0,33	2,7			0,33	3,0	0,67	4,3	0,33	1,4	0,67	1,4
366 / 405	1,67	0,65	0,33	1,2	0,67	1,4	0,67	1,3			0,67	1,2		
405 / 436	6,7	3,7	0,67	1,9	1,67	1,0	1,67	1,1			1,67	1,4		

In der folgenden Tabelle 16 sind die relativen Absorptionskoeffizienten auf α_{405} als Einheit umgerechnet.

Tabelle 16.

λ	Oxalat	Succinat	Tartrat	Zitrat
313	0,65	3,5	4,8	1,7
366	0,65	1,3	1,3	1,2
405	1,0	1,0	1,0	1,0
436	0,27	0,7	0,9	0,7

Die Absorptionskurven der nichtlichtempfindlichen Bestandteile der Lösungen lassen sich nicht ohne weiteres berechnen. Bedenkt man aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bis zum letzten Augenblick konstant bleibt, ganz unabhängig von der in jedem Zeitpunkte vorhandenen Ferrisalzmenge, so liegt es am nächsten, die Menge des lichtempfindlichen Bestandteiles sehr klein anzunehmen. Diese kleine Menge irgendeines bestimmten Komplexes wird dann durch die Bestrahlung in einen Katalysator umgewandelt, der offenbar

durch die Ausübung seiner Wirkung nicht vernichtet wird. Da die von dem lichtempfindlichen Bestandteil ausgeübte Absorption gleich

$$\frac{\alpha_1 c_1}{\alpha c} \cdot (1 - 10^{-\alpha c})$$

ist, und die Größe $(1 - 10^{-\alpha c}) : \alpha c$ für kleine Werte von c gegen ln 10 konvergiert, so wird die von dem lichtempfindlichen Bestandteil absorbierte Energiemenge während der Bestrahlung konstant bleiben können, und die Menge des in einem primären, reversiblen Prozesse gebildeten Katalysators wird dann auch konstant werden.

Geht man nach obigen davon aus, daß c_1 verschwindend klein gegen c ist, so wird α_2 — der Absorptionskoeffizient des nichtlichtempfindlichen Stoffes mit Annäherung gleich α — der gesamte Absorptionskoeffizient der Lösung. Die folgende Tabelle 17 enthält die in dieser Weise berechneten Quotienten der α_2.

Tabelle 17.

λ	Oxalat		Succinat				Tartrat				Zitrat			
	c	$\alpha_2 : \alpha_2'$	c	$\alpha_2 : \alpha_2'$	c	$\alpha_2 : \alpha_2'$	c	$\alpha_2 : \alpha_2'$	c	$\alpha_2 : \alpha_2'$	c	$\alpha_2 : \alpha_2'$	c	$\alpha_2 : \alpha_2'$
313/366	0,33	1,14	0,33	0,75			0,33	0,89	0,67	0,73	0,33	0,74	0,67	0,41
366/405	1,67	1,84	0,33	1,28	0,67	1,48	0,67	1,0			0,67	1,95		
405/436	6,7	2,4	0,67	1,65	1,67	2,6	1,67	2,7			1,67	6,0		

Die folgende Tabelle 18 enthält die auf α_{405} als Einheit umgerechneten Werte.

Tabelle 18.

λ	Oxalat	Succinat	Tartrat	Zitrat
313	2,1	1,0	0,8	1,1
366	1,8	1,4	1,0	2,0
405	1,0	1,0	1,0	1,0
436	0,4	0,5	0,4	0,2

Die Figuren 2—5 zeigen die betreffenden Kurven. Die Absorptionskurven der lichtempfindlichen Bestandteile sind voll aufgezogen, diejenigen der unempfindlichen Bestandteile gestrichelt.

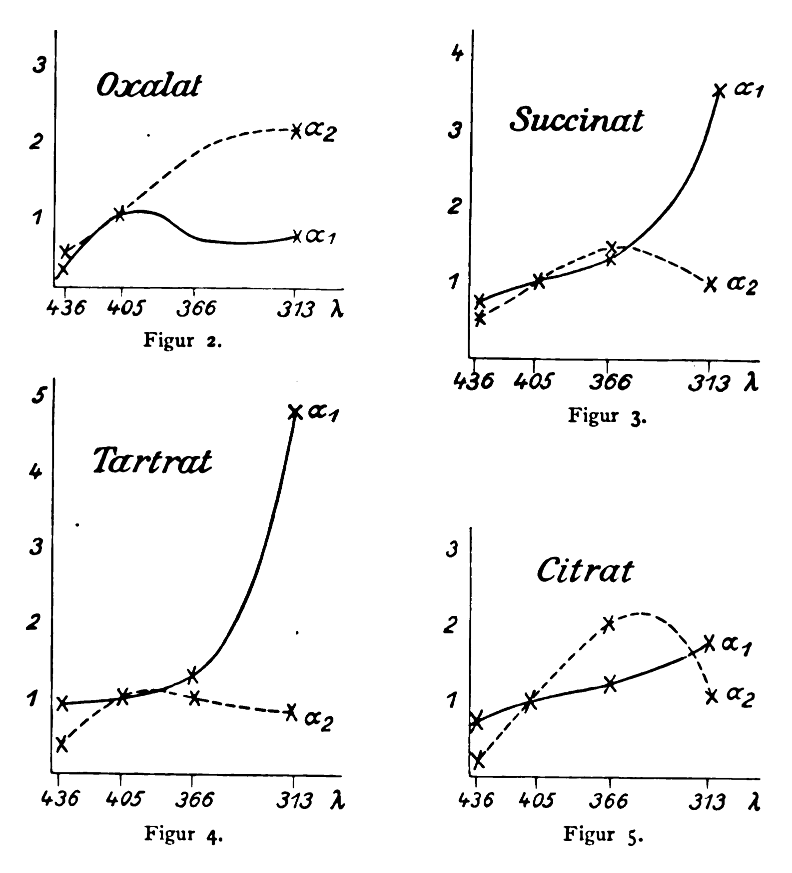
Es geht daraus hervor, daß die von J. Plotnikow [12]) versuchte Verallgemeinerung, wonach die Empfindlichkeitskurve stets im langwelligen Ende der Absorptionskurve liegen soll, nicht überall zutrifft.

Es läßt sich nun weiter untersuchen, in wie weit die relative Menge des lichtempfindlichen Bestandteils beim Verdünnen geändert

wird. Für die Absorption des lichtempfindlichen Bestandteils hat man wie früher

$$\alpha_1 c_1 = \frac{L \cdot \alpha c}{k(1 - 10^{-\alpha c})}.$$

Wird nun weiter angenommen, daß der Faktor k, der Nutzeffekt, von der Konzentration unabhängig ist — wobei daran erinnert



Figur 2.

Figur 3.

Figur 4.

Figur 5.

werden muß, daß es sich stets nur um diejenige Lichtmenge handelt, die vom lichtempfindlichen Bestandteil absorbiert wird —, so ergibt sich für die gleiche Wellenlänge, aber eine andere Konzentration

$$\alpha_1 c_1' = \frac{L' \cdot \alpha' c'}{k(1 - 10^{-\alpha' c'})},$$

woraus erfolgt

$$\frac{c_1}{c_1'} = \frac{L \cdot \alpha c \cdot (1 - 10^{-\alpha' c'})}{L' \cdot \alpha' c' \cdot (1 - 10^{-\alpha c})}.$$

Die folgende Tabelle 19 enthält die Werte $c_1 : c_1'$ und die entsprechenden Quotienten der totalen Konzentrationen $c : c'$.

Tabelle 19.

		Oxalat		Succinat				Tartrat				Zitrat			
c	$c : c$	λ	$c_1 : c_1'$	λ	$c_1 : c_1'$	λ	$c_1 : c_1'$	λ	$c_1 : c_1'$	λ	$c_1 : c_1'$	λ	$c_1 : c_1'$	λ	$c_1 : c_1'$
0,33	0,5	366	0,7	366	0,6	405	0,4	313	0,4	366	0,6	313	0,5	366	0,5
0,67	0,4	366	0,2	405	0,5	436	0,1	405	0,3			405	0,8		
1,67	0,5	405	0,4					436	0,1						
3,33	0,5	405	0,4												
6,67															

Im großen und ganzen stimmen die gefundenen Quotienten $c_1 : c_1'$ mit den Größen $c : c'$ so gut überein, wie es bei der verwendeten Methode, die ja keine Präzisionsmethode ist (siehe S. 204), erwartet werden darf.

Dieses Resultat stimmt sehr schlecht mit den neueren Anschauungen überein, nach welcher eine Lösung, in der keine chemischen Änderungen stattfinden, auch einen von der Konzentration unabhängigen Absorptionskoeffizienten haben soll. Bei den hier untersuchten Lösungen nimmt aber der Absorptionskoeffizient mit abnehmender Konzentration des Ferrisalzes fast ohne Ausnahme zu. Die Voraussetzungen, die zu obigem Resultat geführt haben, daß nämlich der Nutzeffekt von der Konzentration unabhängig ist, läßt sich folglich nicht aufrecht erhalten, wie auch die übrigen neueren Arbeiten auf diesem Gebiete gezeigt haben.[13])

Die gefundene Übereinstimmung zwischen den Größen $c_1 : c_1'$ und $c : c'$ gestattet nun andererseits, die Form der Relation zwischen Nutzeffekt und Konzentration zu finden. Wenn k mit der Konzentration variiert, so wird die Größe

$$\frac{L \cdot \alpha c (1 - 10^{-\alpha' c'})}{L' \cdot \alpha' c' (1 - 10^{-\alpha c})}$$

nicht mehr gleich $c_1 : c_1'$, sondern gleich $k c_1 : k' c_1'$ und da sie gleich $c : c'$ gefunden wurde, so kommt man dazu, daß die Größe $k c$ proportional der Konzentration sein muß. Da nun der Absorptionskoeffizient mit der Verdünnung zunimmt, so muß auch die relative Menge des stark absorbierenden, unempfindlichen Stoffes zunehmen[14]), d. h. c_1 muß stärker als c abnehmen, oder der Nutzeffekt nimmt mit der Verdünnung zu.

Dieser Befund läßt sich dahin deuten, daß jedes Molekül, das durch Absorption von Lichtenergie in einen Katalysator (und viel-

leicht gleichzeitig in einen kolloiden Komplex) umgewandelt wird, eine sehr große Anzahl von anderen Molekülen (des nichtempfindlichen Stoffes) umzusetzen vermag. In den mäßig konzentrierten Lösungen werden aber so große Mengen des Katalysators gebildet, daß jedes Molekül (oder Molekülkomplex) desselben bei weitem nicht die nötige Anzahl anderer Moleküle vorfindet, um seine volle Wirksamkeit ausüben zu können. Beim Verdünnen der Lösung nimmt aber die relative Menge des nichtempfindlichen Stoffes zu, diejenige des katalysatorbildenden Stoffes ab, bis das Verhältnis beider einen solchen Wert angenommen hat, daß der Katalysator voll ausgenutzt wird. Bis dahin muß der Nutzeffekt mit der Verdünnung steigen, von da ab muß er aber konstant bleiben.

Ob man nun diese Möglichkeit der ausgedehnten Wirkung des Katalysators nach der Kerntheorie von Weigert[15]), nach der Molekularstoßtheorie von Stark[16]) oder nach der Elektronenstoßtheorie von Bodenstein[17]) erklären will, bleibt vorläufig Geschmacksache. Sämtliche drei Theorien sehen eine solche Möglichkeit voraus und namentlich die Theorie von Bodenstein arbeitet mit sehr hohen Wirkungskoeffizienten für das einzelne lichtempfindliche Molekül, so daß von dieser Seite nichts dagegen eingewendet werden kann.

Die (unbekannte) Änderung des Nutzeffektes mit der Konzentration verhindert somit die Berechnung der Konzentrationsänderungen des lichtempfindlichen Bestandteiles. Dagegen läßt sich die Änderung der Konzentration des nichtlichtempfindlichen Stoffes ohne weitere Voraussetzungen berechnen. Für zwei verschiedene Konzentrationen und zwei verschiedene Wellenlängen gelten die folgenden Gleichungen, wo α_1, α_1', c_1, c_1' Absorptionskoeffizienten und Konzentrationen für den lichtempfindlichen Bestandteil, α_2, α_2', c_2, c_2' die gleichen Größen für den nichtlichtempfindlichen Bestandteil und α_c, $\alpha_{c'}$, α'_{c_1}, $\alpha'_{c'}$, c, c' die gleichen Werte für die Lösungen bedeuten.

$$\begin{aligned} \alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 &= \alpha_{c'} c \\ \alpha_1 c_1' + \alpha_2 c_2' &= \alpha'_{c'} c' \\ \alpha_1' c_1 + \alpha_2' c_2 &= \alpha'_c c \\ \alpha_1' c_1' + \alpha_2' c_2' &= \alpha'_{c'} c' \end{aligned} \qquad \begin{aligned} c_1 + c_2 &= c \\ c_1 + c_2' &= c' \end{aligned}$$

Außerdem kennt man den Quotienten der Absorptionskoeffizienten für den lichtempfindlichen Stoff

$$\alpha_1 : \alpha_1' = m .$$

Aus diesen sieben Gleichungen lassen sich die unbekannten Größen α_1, α_1', α_2, α_2', c_1 und c_1' eliminieren, und man erhält dann

$$\frac{c_2}{c_2'} = \frac{c}{c'} \cdot \frac{\alpha_c - m\,\alpha'_c}{\alpha_{c'} - m\,\alpha'_{c'}}.$$

Solche Gruppen von vier zusammengehörigen Messungen sind im vorliegenden Material mehrmals vorhanden. Man erhält daraus die folgenden Werte (Tabelle 20), die natürlich nur der Größenordnung nach richtig sein können.

Tabelle 20.

	Oxalat		Succinat		Tartrat	Zitrat		
λ	313–366	366–405	366–405	405–436	313–366	313–366	313–405	405–436
c	0,33–0,67	0,33–1,67	0,33–0,67	0,67–1,67	0,33–0,67	0,33–0,67	0,67–3,33	1,67–3,33
$c:c'$	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5	0,2	0,5
$c_2:c_2'$	1,0	0,4	0,7	(0,04)	0,8	0,5	0,4	1,2

Die Nullwerte.

In den Tabellen 10—14 ist mehrmals die Lichtempfindlichkeit 0 aufgeführt worden. Diese fehlende Lichtempfindlichkeit kann entweder eine reelle oder scheinbare sein. Im ersten Fall kann sie erstens darauf beruhen, daß die Totalabsorption besonders groß ist, wodurch der lichtempfindliche Bestandteil zu wenig Licht erhält, um eine merkbare Umwandlung zu erleiden. Dies ist hier nirgends der Fall. Zweitens kann die Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes durch Gleichgewichtsverschiebung stark erniedrigt werden. Dieser Fall liegt offenbar vor beim Ferrizitrat, $c = 0{,}00333$, also bei der größten der verwendeten Konzentrationen, wo die Lichtempfindlichkeit für alle Wellenlängen Null ist. Das Verhalten der Ferrizitratlösungen im allgemeinen deutet übrigens darauf hin, daß hier nicht zwei, sondern wenigstens drei Stoffe vorhanden sind; die Gleichgewichtsverhältnisse sind entschieden verwickelter als bei den übrigen Lösungen.

Die scheinbare Unempfindlichkeit kann darauf beruhen, daß die Absorption des entstehenden Ferrosalzes gleich derjenigen des Ferrisalzes ist, wodurch das Fluorometer für die Messung unbrauchbar wird. Da sämtliche andere Nullwerte bei den Ferrioxalatlösungen vorkamen, so konnte die Frage dadurch entschieden werden, daß die bestrahlte Lösung nachher im Dunkeln mit einer Quecksilber-

chloridlösung versetzt wurde, um das event. gebildete Ferrosalz durch Kalomelfällung nachzuweisen. Aus der für die vollständige Umsetzung notwendigen Zeit konnte dann die Lichtempfindlichkeit angenähert bestimmt werden. Auch in einzelnen anderen Fällen (z. B. bei Ferrisuccinat für λ 313 $\mu\mu$) war der Unterschied zwischen den Absorptionskoeffizienten der einander entsprechenden Ferro- und Ferrisalze so gering, daß die Genauigkeit der Messungen sehr fraglich wurde. Wir halfen uns dann in der Weise, daß die Mischung, die nach einiger Bestrahlung anscheinend in Ruhe gekommen war, schnell in eine andere Küvette übergeführt und hinter einem anderen Filter weiterbestrahlt wurde. Aus der hierbei stattfindenden Umwandlung konnte dann auf den Zustand der Lösung beim Schluß der ersten Bestrahlung geschlossen werden.

Resultate dieser Arbeit.

1. Die photochemische Zersetzung von Ferrioxalat, -succinat, -tartrat, -zitrat und -acetat in verschieden konzentrierten, wässrigen Lösungen wurden für die Wellenlängen 436, 405, 366 und 313 $\mu\mu$ untersucht.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist mit Annäherung konstant während der ganzen Umwandlung.

3. Die Quantenempfindlichkeit ist überall größer als eins (katalytische Lichtreaktion).

4. Die auf die Einheit der einfallenden Lichtmenge bezogene Lichtempfindlichkeit ist für eine gegebene Konzentration um so größer, je kleiner der Absorptionskoeffizient der Lösung ist.

5. Es wurde versucht, diese Antibasie darauf zurückzuführen, daß jede Lösung wenigstens zwei Stoffe enthält, von welchen der eine absorptionsmäßig lichtempfindlich ist, während der andere unempfindliche Stoff den größten Teil der Absorption verursacht.

6. Auf dieser Grundlage lassen sich die Absorptionskurven der eigentlich lichtempfindlichen Stoffe und die relativen Konzentrationsänderungen der unempfindlichen Bestandteile berechnen.

7. Weiter ergibt sich, daß der Nutzeffekt — der Quotient der Lichtempfindlichkeit zur absorbierten Lichtmenge — mit steigender Verdünnung zunimmt.

Anmerkungen.

1) Sitzungsber. Wien. Akad. (82) II. 606. 1880; Beiträge II, 16.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 390. 1913.

3) Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 390. 1913.

4) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 135. 1910.

5) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 420. 1909.

6) Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 390. 1913.

7) Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 92. 1912; **14.** 19. 1914; M. Bodenstein, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **15.** 690. 1913; Zeitschr. physik. Chem. **85.** 329. 1913.

8. Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 92. 1912.

9) E. Warburg, Sitzungsber. Berl. Akad. 1913. S. 644.

10) Journ. prakt. Chem. **80.** 283. 1909; Zeitschr. phys. Chem. **74.** 115. 1910; Lieb. Ann. **382.** 222. 1911.

11) Journ. amer. chem. Soc. **31.** 770. 1909.

12) Zeitschr. phys. Chem. **79.** 641. 1912.

13) Zeitschr, f. wiss. Phot. **14.** 19. 1914.

14) Über die Ausnahmen bei den Zitratlösungen, siehe später S. 210.

15) Ann. d. Phys. (4) **24.** 243. 1907.

16) Verh. d. deutsch. phys. Ges. **15.** 690. 1913; Zeitschr. phys. Chem. **85.** 329. 1913.

17) Phys. Zeitschr. **9.** 894. 1908.

Kopenhagen, Juli 1914.

(Eingegangen am 9. Juli 1914.)

Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser.

Von

Harry Medforth Dawson.

Nach Versuchen von Benrath und Tuchel (diese Zeitschr. **13**. 383. 1914) soll die Zersetzungsgeschwindigkeit des Chlorwassers im Lichte nach der Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{\xi}{(\xi - x)}$$

erfolgen.

In dieser Formel heißt ξ die Konzentration jener ursprünglich vorhandenen Chlormenge, welche bei beendeter Reaktion nach der Gleichung

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,HCl + O_2$$

umgewandelt wurde, während x das nach der Zeit t verschwundene Chlor bedeutet.

Bei Versuchen mit reinem Chlorwasser führt die photochemische Zersetzung zum Verbrauch des ganzen Chlors, aber bei Gegenwart von Salzsäure oder Metallchloriden kommt die Reaktion zu Ende, bevor aller Chlor verschwunden ist. Bei Salzsäurelösungen höherer Konzentration tritt die photochemische Reaktion überhaupt nicht ein.

Meiner Meinung nach haben die Herren Benrath und Tuchel keine befriedigende Erklärung der Versuchsresultate gegeben und bei näherer Betrachtung der Beobachtungen scheint es mir, daß die Übereinstimmung der kinetischen Messungen mit obiger Formel mehr oder weniger einem Zufall zuzuschreiben ist.

Nach den schönen Versuchen von Jakowkin (Zeitschr. Phys. Chemie **29**. 613. 1899) weiß man, daß das Chlor in seinen wässerigen Lösungen hydrolytisch gespalten ist, gemäß der Gleichung

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO.$$

Der Grad der Hydrolyse kann sehr leicht durch Messung der Leitfähigkeit ermittelt werden und nach diesen Zahlen ist es klar, daß sogar in Lösungen, welche bei Atmosphärendruck gesättigt sind, die Hydrolyse schon weit vorgeschritten ist. Da nun die bei den kinetischen Versuchen angewandten Lösungen einen sehr beträchtlichen Anteil des Gesamtchlors in Form der hydrolytischen Spaltungsprodukte enthalten, und da die gebildete unterchlorige Säure bekanntlich im Lichte zersetzt wird, ist es sehr wahrscheinlich, daß die von Benrath und Tuchel gemessene Reaktionsgeschwindigkeit keine einfache Funktion der Chlorkonzentration ist.

Man hat es ja mit zwei aufeinander folgenden Reaktionen zu tun, nämlich

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^\cdot + Cl' + HClO \qquad (a)$$
$$2\,HClO \longrightarrow 2\,H^\cdot + 2\,Cl' + O_2, \qquad (b)$$

von welchen (a) reversibel ist, aber nicht durch Licht beeinflußt wird, während (b) irreversibel ist und durch das Licht katalytisch beschleunigt wird.

Zur Bestimmung des Reaktionsverlaufs haben die Verfasser Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen, unter der Annahme, daß die Leitfähigkeitszunahme proportional sei der bei der photochemischen Zersetzung verschwundenen Chlormenge. Diese Annahme ist aber nur dann erlaubt, wenn sich die Lichtwirkung im Sinne der Gleichung $2\,Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,HCl + O_2$ ausdrücken ließe. Dies ist aber nicht der Fall.

Bei stattfindender Photozersetzung der unterchlorigen Säure wird Salzsäure gebildet (nach b) und gleichzeitig wird die Konzentration der Säure geändert durch die Verschiebung des Gleichgewichts (in a) von links nach rechts. Es dürfte sicher sein, daß das hydrolytische Gleichgewicht sehr schnell eintritt und daß es die nachfolgende Lichtreaktion ist, welche die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Jakowkins Versuche (loc. cit.) zeigen, daß das Verhältnis zwischen den Konzentrationen des Chlors und seiner Spaltprodukte durch die Massenwirkungsgleichung

$$k = \frac{[H^\cdot]\,[Cl']\,[HClO]}{[Cl_2]}$$

gegeben wird. Es muß also diese Bedingung während des ganzen Reaktionsverlaufs erfüllt sein, und unter diesen Umständen läßt sich der Fortgang der photochemischen Zersetzung nicht durch die Leitfähigkeitszunahme bestimmen.

Zugunsten der Theorie, daß es die unterchlorige Säure ist, welche photochemisch zersetzt wird, mag nochmals die Tatsache erwähnt werden, daß das Chlor bei Gegenwart von Chloriden nur zum Teil zersetzt wird. Wie zu erwarten, zeigten die Versuche, daß dieser Zurückdrängungseffekt mit zunehmender Konzentration des hinzugefügten Chlorids zunimmt. Auf Zusatz von Salzsäure sollte dieser Effekt besonders stark ausgeprägt sein, denn dadurch wird die Konzentration zweier am Gleichgewicht teilnehmenden Ionenarten gesteigert. Tatsächlich wurde gefunden, daß keine meßbare Zersetzung eintritt, wenn die Konzentration der zu Anfang vorhandenen Säure größer als etwa 0,5 normal ist.

Auf diese Weise erhält man eine einfache Erklärung der Säure- und Salzwirkungen. Dabei aber wird auf die Veränderungen während des Reaktionsverlaufs keine Rücksicht genommen.

Daß die Salzwirkung auf der Bildung eines stabilen komplexen Chlorions (Cl_3') beruht, wie von Benrath und Tuchel angenommen wird, läßt sich mit bekannten Tatsachen nicht in Einklang bringen, worauf hier nicht weiter eingegangen sei.

Zu bedauern ist es, daß die mitgeteilten Versuchsergebnisse nicht eine Verwendung der kinetischen Daten im Sinne der obigen Ausführungen gestatten. Es ist aber klar, daß die Leitfähigkeitsänderung kein richtiges Maß für den Gang der photochemischen Reaktion liefert. Eine nähere Prüfung der Versuchsdaten unter Zugrundelegung der Gleichungen (a) und (b) dürfte aber zu einer Erklärung der empirischen Konstanz der k-Werte führen.

Physical Chemistry Laboratory
The University Leeds.

(Eingegangen am 25. Mai 1914.)



Kleine Mitteilungen.

Polymorphismus und spektrale Absorption.

Von Karl Schaum.

In einer früheren Notiz[1]) habe ich auf die Möglichkeit hingewiesen, das Wesen des Polymorphismus durch spektroskopische Untersuchungen aufzuklären; bei physikalischer (kristallographischer) Polymorphie sollte man identische, bei chemischer Polymorphie verschiedene Absorptionsspektren der kristallisierten Formen erwarten. Vorläufig sind wir allerdings auf diesem Wege (wegen technischer Schwierigkeiten) noch zu keinem entscheidenden Resultat gelangt; dagegen ist es mir in Gemeinschaft mit Herrn Fr. Klausing gelungen, an den Lösungen der beiden Benzophenonmodifikationen spektrale Verschiedenheiten nachzuweisen; die Hartley-Balysche Methode erwies sich zu dieser Untersuchung weniger geeignet, als das quantitative Verfahren von Victor Henri.[2]) Es ergab sich, daß das metastabile Benzophenon in alkoholischer Lösung unter sonst gleichen Bedingungen durchlässiger ist, als die stabile Form. Da mir eine Polymerie durch Sauerstoffbindungen wahrscheinlich schien, untersuchten wir einen typischen Fall von solcher Polymerie, nämlich die Polymeren Acetaldehyd und Paraldehyd, auf ihr spektrales Verhalten und fanden, daß Paraldehyd weit durchlässiger ist, als Acetaldehyd. Man könnte daraus schließen, daß das metastabile Benzophenon ein Polymeres des stabilen darstellt. Da nun die Aldehydpolymerisation durch HCl, SO_2 u. a. beschleunigt wird, haben wir durch den Schmelzfluß des stabilen Benzophenons bei ca. 50^0 während 10—20 Minuten Chlorwasserstoff hindurchgeleitet und erhielten in der Tat beim Erstarren der Schmelze die metastabile Form.

Ich will noch bemerken, daß die unter sich vorläufig noch nicht spektral differenzierten Schmelzflüsse den beiden Benzophenonformen im Ultraviolett unvergleichlich viel stärker absorbieren, als die festen Phasen. Der Übergang Kristall → Schmelze bedingt also eine weit größere spektrale Änderung als die chemische Umwandlung monoklines Benzophenon → rhombisches Benzophenon.

Anmerkungen.

1) Diese Zeitschrift **12.** 143. 1913. Auf S. 144, R. 20 v. o. ist zu lesen „polymer“ statt „polymorph“.

2) Phys. Zeitschr. **14.** 515. 1913.

Gießen, Sommer 1914.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1915. Heft 7.

Photochemische Reaktionen von Verbindungen seltener Elemente.

Von

Alfred Benrath.

Thalliumsalze.

Daß Thalloverbindungen lichtempfindlich sind, ist von Hebberling[1]) angegeben worden. Während nach den Beobachtungen dieses Forschers Thallochlorid am Licht violett gefärbt wird wie Chlorsilber, konnte ich nur eine Bräunung feststellen. Wahrscheinlich wird die Färbung von der Vorgeschichte des Salzes abhängig sein. Thallobromid und -jodid werden durch das Licht fast gar nicht zerlegt.

Unter Wasser wird das Chlorid ebenso und anscheinend mit kaum größerer Geschwindigkeit gebräunt als im trockenen Zustande. Chlorentwickelung ist nicht nachweisbar, und bei der Zersetzung unter Wasser entweicht kein Sauerstoff. Das Thallochlorid wird demnach nicht wie Chlorsilber in Metall und Chlor zerlegt, sondern wie Mercuro- und Cuprochlorid in Metall und eine höhere Oxydationsstufe übergeführt. Da nun Thallichlorid nach der Belichtung in der wäßrigen Flüssigkeit nicht nachweisbar ist, so bildet sich wahrscheinlich das unlösliche lichtbeständige Thalliumsesquichlorid:

$$6\,TlCl \longrightarrow TlCl_3 \cdot 3\,TlCl + 2\,Tl.$$

Der Reaktionsmechanismus bei der Zerlegung der Thallosalze ist aber doch ein anderer als der bei den Cupro- und den Mercurosalzen anzunehmende. Während nämlich den Thallohaloiden die einfache Formel TlX zukommt, müssen wir den Mercuro- und den Cuprohalogeniden die doppelte Me_2X_2 zusprechen.

Am besten wird dem photochemischen Verhalten dieser Verbindungen die von Werner vorgeschlagene Formulierung $Hg \cdot HgCl_2$

1) A. 134. 11. [1865].

und dementsprechend $Cu \cdot CuCl_2$ gerecht. Aber auch diese beiden Chloride verhalten sich verschieden im Licht. Während nämlich die Mercurosalze sowohl im trockenen als auch im feuchten Zustande in Metall und Mercurisalz übergehen:

$$Hg \cdot HgCl_2 \longrightarrow Hg + HgCl_2,$$

ist trockenes Kupferchlorür lichtbeständig. In dissoziierenden Lösungsmitteln aber zerfällt es:

$$Cu \cdot CuCl_2 \longrightarrow Cu + CuCl_2.$$

Wasser, verdünnte Säuren, Alkohole usw. wirken gleichartig.

Auch Eisessig, dem Rosenfeld[1]) eine schützende Wirkung zuspricht, hindert die Zersetzung nicht. Wenn man nämlich Cuprochlorid in Eisessig suspendiert dem Lichte aussetzt, so bleibt es zunächst einige Zeit weiß. Da sich aber die Flüssigkeit immer stärker grün färbt, so kann man auf eine Oxydation des Cuprosalzes schließen. Setzt man dann die Belichtung längere Zeit fort, dann färbt sich das Chlorür ebenso wie unter Wasser oder Alkohol zuerst violett, dann schwarzbraun und schließlich kupferglänzend. Diese Erscheinung erklärt sich leicht, wenn man erwägt, daß der Eisessig und der darin aufgelöste Sauerstoff das Kupfer, welches sich bei der Belichtung bildet, zu Cupriacetat oxydieren, und daß sich erst metallisches Kupfer abscheiden kann, wenn aller Sauerstoff verbraucht ist.

Da die in Betracht kommenden dissoziierenden Flüssigkeiten zugleich Lösungsmittel für Cuprichlorid sind, so kann ihre Wirkung auch thermochemisch erklärt werden mit Rücksicht darauf, daß Cuprichlorid sich in Wasser unter Wärmeabgabe auflöst. Nach Thomsens Messungen bestehen die Gleichungen

$$Cu_2Cl_2 + 14{,}11\ cal = Cu + CuCl_2$$

und

$$Cu_2Cl_2 + 7{,}24\ cal = Cu + CuCl_2 \cdot 2H_2O.$$

Man kann aus diesen Gleichungen entnehmen, daß die Gegenwart von Wasser jedenfalls die endothermische Zersetzung des Cuprochlorids erleichtern kann, wenn man auch aus ihnen selbstverständlich keine Erklärung dafür ersieht, weshalb das trockene Salz gar nicht zerlegt wird.

Durch Reduktionsmittel wie Oxalsäure, Oxysäuren, besonders Wein- und Zitronensäure, und Alkohole werden die Thallohalogenide

[1]) C. 1879. S. 372.

zu Metall reduziert. Dabei wird das Chlorid rasch und durchgreifend zersetzt, das Bromid viel langsamer, das Jodid nur äußerst träge. Das Sulfat scheint ganz beständig zu sein. Am kräftigsten wirkt Oxalsäure, am langsamsten Alkohol.

Es gelang nicht, das Chlorid völlig zu reduzieren, weil das feinpulverige Metall von dem Chlorid adsorbiert wird und dieses vor weiterer Einwirkung schützt. In der freiwerdenden Salzsäure löst sich das Metall kaum auf, wohl aber in warmer Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung. Beim Abkühlen dieser Lösung fällt dann wieder rein weißes Thallochlorid aus, das von neuem Oxalsäure oxydieren kann.

Oxalsäure wird also in warmer schwefelsäurehaltiger Lösung durch Thallochlorid im Licht in Kohlendioxyd und Wasserstoff zerlegt. Diese Katalyse geht in drei Phasen vor sich:

$$COOH \cdot COOH + 2\,TlCl = 2\,CO_2 + 2\,HCl + 2\,Tl,$$
$$2\,Tl + H_2SO_4 = Tl_2SO_4 + H_2.$$
$$Tl_2SO_4 + 2\,HCl = 2\,TlCl + H_2SO_4.$$

Bedeutend leichter als Thallosalze werden Thalliverbindungen durch die oben erwähnten organischen Substanzen reduziert. Zu den lichtempfindlichsten Systemen, die überhaupt untersucht worden sind, gehört eine Lösung von Thallibromid in wäßriger Oxalsäurelösung.

Die Bromidlösung wurde in der bekannten Weise hergestellt, indem zu einer Aufschwemmung von Bromür in Wasser so lange Brom hinzugegeben wurde, bis sich alles Thalliumsalz aufgelöst hatte. Als nun zu dieser Lösung Oxalsäure hinzugesetzt wurde, schieden sich schon in stark gedämpftem Tageslicht gelbe Kristallnadeln aus, die mit roten untermischt waren. Im direkten Sonnenlicht walteten die roten Kristalle vor. Hinter einer sehr dichten roten Glasscheibe schieden sich fast nur gelbe, in Quarzgläsern vor der Quecksilberlampe fast nur rote aus. Unter dem Einflusse der langwelligen Strahlen scheint demnach die gelbe Verbindung zu entstehen, während kurzwellige die Bildung der roten Kristalle begünstigt. Bei längerer Einwirkung des Reduktionsmittels zerfallen sowohl die gelben als auch die roten Kristalle und es entsteht ein schwach gelbliches Pulver, das ganz allmählich grau wird. Man erkennt also eine deutliche photochemische Stufenreaktion.

Die gelben Nadeln bestehen aus dem Dibromid (0,2384 g Substanz gaben 0,1490 g Tl_2O_3. $TlBr_2$: Ber. Tl = 56,06 %,

Gef. = 55,93 %), die roten, die noch nicht völlig rein erhalten werden konnten, wahrscheinlich aus dem Sesquibromid Tl_2Br_3 oder $TlBr_3 \cdot 3TlBr$, das helle Pulver ist das Bromür, das ganz langsam zu Metall reduziert wird. Aber nicht nur die Natur der Strahlen sondern auch die des Lösungsmittels übt auf die Art der Zwischenprodukte einen Einfluß aus. Während Oxalsäure nur unter roten Gläsern reines Dibromid liefert, erhält man mit Weinsäure im direkten Sonnenlicht rein gelbe Nadeln, die sich nur sehr langsam verändern. Eine ausführliche Untersuchung der Existenzbedingungen der einzelnen Bromide habe ich begonnen.

Ähnlich wie das Bromid verhält sich auch das Chlorid des Thalliums gegen Reduktionsmittel, unter denen wieder die Oxalsäure die kräftigste Wirkung ausübt. Aus den Lösungen fallen im Licht die gelblichen Blättchen des Sesquichlorids aus.

0,2661 g Substanz geben 0,2375 g Tl_2O_3.

Ber. für Tl_2Cl_3: Tl = 79,30 %. Gef.: Tl = 79,79 %.

Bei längerer Einwirkung des Lichtes geht das Sesquichlorid in das Chlorür, und dieses in das Metall über. Ebenso wie bei der Reduktion des Bromids handelt es sich auch hier um eine ausgesprochene Stufenreaktion. Bevor nicht alles Chlorid aus der Lösung verschwunden ist, wird das Sesquichlorid nicht weiter reduziert. Man hat also mit Hilfe der photochemischen Reduktion die Möglichkeit, reines Sesquichlorid zu erhalten, was bei Anwendung der anderen Darstellungsarten nicht ganz leicht zu bewerkstelligen ist.

Auch Thallinitrat und -sulfat werden durch Alkohol im Licht zu Thalli-thalloverbindungen wechselnder Zusammensetzung reduziert. Die Untersuchung darüber ist noch nicht abgeschlossen.

Cerisalze.

Leicht oxydierbare organische Stoffe wie Oxalsäure, Weinsäure usw. reduzieren Cerisalze schon im Dunkeln mit großer Heftigkeit. Die Einwirkung auf weniger angreifbare Substanzen wird durch Licht stark beschleunigt. Auf diese Erscheinung gründeten A. und L. Lumière[1]) ein Verfahren, photographische Positivbilder herzustellen. Die Oxydationswirkung des Cerisulfats ist so groß, daß selbst sehr beständige Säuren wie Essigsäure, Propion- und Buttersäure in Gegenwart von Wasser mit Leichtigkeit oxydiert werden.

[1]) C. r. **116.** 574 [1893].



Es wird Kohlendioxyd abgespalten, und es entstehen die nächst niedrigen Aldehyde, nämlich aus Essigsäure Formaldehyd, aus Propionsäure Acetaldehyd usw. Auch Benzoesäure wird völlig oxydiert zu Kohlensäure und reduzierenden Substanzen, wahrscheinlich Aldehyden. Aus dem Cerisulfat entsteht Cerosulfat $Ce_2(SO_4)_3 + 8H_2O$.

0,4342 g Substanz gaben 0,4305 g $BaSO_4$.

Ber. für $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8aq$: S = 13,48 %. Gef.: S = 13,59 %.

Cerinitrat wird zu Ceronitrat reduziert, worauf schon Lumière hinweist. Es verhält sich in dieser Hinsicht ganz anders als Ferrinitrat, das meiner Beobachtung nach in verdünntem Alkohol nicht in die niedere Oxydationsstufe übergeht, sondern sich in unlösliches basisches Nitrat $2Fe_2O_3$, N_2O_5 verwandelt, derart, daß nur die hydrolytisch abgespaltene Salpetersäure oxydierend wirkt, und die Ferristufe erhalten bleibt.

Titanverbindungen.

Die Auflösung von Titantetrachlorid in Alkohol färbt sich an Licht rasch violettblau. Der Alkohol wird dabei zu Aldehyd dehydriert, und starker Geruch nach Chlorwasserstoff ist bemerkbar. Als eine Portion im Vakuum eingedampft wurde, blieb ein sirupdicker Rückstand, der weder für sich noch nach Zusatz von Kalium- oder Ammoniumchlorid zum Kristallisieren zu bringen war. Die Lösung gab alle Reaktionen auf das dreiwertige Titanion.

Ähnlich wie das Chlorid lassen sich auch die übrigen Verbindungen des vierwertigen Titans reduzieren. Titandioxyd und Titanschwefelsäure werden durch Alkohol, Oxalsäure und Oxysäuren, besonders in Gegenwart von Schwefelsäure rasch in Lösung gebracht. Die Lösungen sind teils violett, teils braun gefärbt, je nachdem einfache oder komplexe Titanisalze entstanden sind. Sogar Essigsäure und Propionsäure reduzieren Titanverbindungen, wobei sie in Kohlendioxyd und Aldehyde übergehen. Allerdings sind mehrere Monate hellen Sonnenlichtes notwendig, um eine deutliche Wirkung hervorzubringen.

Titaniverbindungen gehen nun mit großer Leichtigkeit unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs wieder in Titansäurederivate über. Das Titan ist also möglicherweise ebenso wie das Eisen und das Mangan zu den im Pflanzenkörper wirksamen Sauerstoffüberträgern zu zählen. Ob es für das Leben der Pflanze nötig ist, wie das

Mangan, oder ob es durch Eisen ersetzt werden kann, müßte durch pflanzenphysiologische Versuche festgestellt werden.

Tellur-, Selen- und Schwefelverbindungen.

Tellurige und Tellursäure, selenige und Selensäure werden durch Oxalsäure zu schwarzem Tellur und rotem Selen reduziert. Auch Schwefeldioxyd wurde im Laufe von mehreren Wochen langsam zu Schwefel reduziert, der sich als weißlicher Schlamm abschied und deutlich als Schwefel identifiziert werden konnte.

Iridiumverbindungen.

Iridiumsalmiak löste sich im Lichte langsam in verdünnter Oxalsäure oder Weinsäure mit hellbrauner Farbe auf. Die Röhren enthielten starken Kohlensäuredruck. Die Lösung wurde eingedampft, und die Oxalsäure mit Alkohol aus dem Rückstande herausgewaschen. Die zurückbleibende Iridiumverbindung war olivengrün und löste sich leicht in Wasser mit brauner Farbe auf. Nach dem Umkristallisieren aus Chlorammoniumlösung fielen olivgrüne glänzende Kristalle aus von der Zusammensetzung $Ir_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl \cdot 3H_2O$.

0,400 g Substanz gaben nach Glühen 0,160 g Ir.

Ber.: Ir = 39,67 %. Gef.: Ir = 40,0 %.

Läßt man die hellbraune Lösung in Oxalsäure noch länger im Sonnenlichte stehen, so entfärbt sie sich völlig, und schwarzes Iridiumpulver scheidet sich ab, was schon Döbereiner beobachtet hat. Auch bei der Reduktion der Iridiumverbindungen handelt es sich demnach um eine deutliche Stufenreaktion, indem zuerst Iridosalz, und dann erst metallisches Iridium gebildet wird.

Bonn, chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen am 11. November 1914).

Empfindlichkeitsbestimmung nach metrischen Maßen.

Von

Dipl.-Ing. K. Schrott.

Mit 6 Abbildungen.

Für die Feststellung der Lichtempfindlichkeit der Platten ist schon eine ganze Reihe verschiedener Vorrichtungen vorgeschlagen und zum Teil in Verwendung genommen worden.

Allen mir bekannt gewordenen haftet aber der Fehler an, daß sie meistens große Stufen, besonders aber einen beschränkten Meßbereich haben, der den heutigen Plattenempfindlichkeiten nicht mehr genügt. Der Grundfehler ist eben darin zu suchen, daß die Meßeinheiten willkürlich gewählt wurden.

Ich halte es für richtiger, die allgemein üblichen technischen Meßeinheiten des sogenannten metrischen Systems zu verwenden, und die Empfindlichkeit einer Platte nach der meßbaren und ausdrückbaren Lichtmenge zu bezeichnen, die auf die Platte wirken muß, um den erst wahrnehmbaren, oder einen bestimmten Einfluß auf dis Silbersalze auszuüben. Diese Lichtmenge ist in Meter-Sekunden-Normalkerzen, dem bekannten Maße, ausdrückbar, und weist einen fast unbeschränkten Meßbereich auf. Als einen außer der großen Genauigkeit nicht zu unterschätzenden Vorteil dieses Maßes möchte ich bezeichnen, daß ein einwandfreier Vergleich verschiedener Empfindlichkeiten zueinander möglich ist, was bei den bisher gebräuchlichen Meßarten nicht ohne weiteres der Fall ist.

Um dieses Maß bei der Feststellung der Plattenempfindlichkeit in Anwendung bringen zu können, ist es notwendig, die Plattenschichte an fortlaufend verschiedenen Stellen verschiedenen Lichtmengen auszusetzen, die aber ebenso fortlaufend bekannt sein müssen. Die Verteilung der Lichtmengen auf der Schichtoberfläche muß demnach eine vollkommen gleichmäßig verlaufende sein, um die feinsten Unterschiede herausgreifen zu können. Es müssen also jedwede Stufen vermieden werden. Ein Arbeitsvorgang, der dieses Ziel einwandsfrei zu erreichen gestatten würde, war mir nicht bekannt.

Es gelang mir jedoch, eine geeignete Vorrichtung auszudenken, welche die gestellte Aufgabe in überraschend einfacher Weise löst und noch den Vorzug besitzt, von jedermann, der über einige Handfertigkeit verfügt, in hinreichender Genauigkeit selbst hergestellt zu werden.

Der Empfindlichkeitssucher, — wie ich ihn benannte; denn er findet die Empfindlichkeit, zeigt sie aber nicht an; vielmehr ergibt erst die folgende Berechnung die gesuchte Empfindlichkeit —, besteht im wesentlichen aus einem umlaufenden Rohre, das einen Längsschlitz verschiedener Breite aufweist und im Innern zur Aufnahme eines Plattenstreifens eingerichtet ist.

Man läßt sich beim Klempner eine Weißblechröhre von etwa 70—75 mm Durchmesser und etwa 135—140 mm Länge anfertigen;

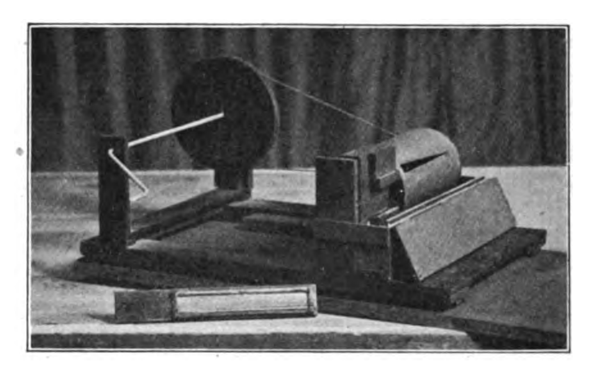


Abbildung 1.

die einen geschlossenen Boden hat, durch den mit der Röhre gleichachsig ein kleines Röhrchen eingelötet ist, das dazu dient, auf einer durchgefädelten Achse die Röhre zu drehen, aber so, daß die Röhre rund läuft und nicht schlägt.

Am Boden der Röhre wird noch eine kleine Schnurscheibe angeschraubt. Die Achse befestigt man derart in einem Ständer, der auf einem Grundbrett steht, daß sich die Röhre auf der Achse leicht drehen kann. In einigem Abstand hiervon stellt man zwischen zwei Ständern noch eine mittels einer Kurbel drehbare große Schnurscheibe auf (vgl. Abb. 1).

Bei aufgelegter Schnur läßt sich die Röhre durch diesen Kurbeltrieb in rasche Umdrehungen versetzen. Vor der Röhre steht, wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, ein kleiner Ständer mit zwei Führungsleisten, in denen sich ein Schieber bewegt, der zur Auf-

nahme eines Plattenstreifens eingerichtet ist. Der Schieber ragt, wenn er eingeschoben ist, in das Innere der Röhre hinein und zwar möglichst dicht an ihre Innenwand heran.

Der Längsschlitz im Rohre muß mit der größten Sorgfalt und Genauigkeit hergestellt werden. Man verfährt hierbei am besten derart, daß man in das Rohr einen etwas breiteren Schlitz einschneiden läßt, als man zu verwenden beabsichtigt und überzieht dann das ganze Rohr mit schwarzem Papier, in welches der Schlitz vorher mit einem sehr scharfen Messer sorgfältigst eingeschnitten war. Die Form des Schlitzes ist ein rechtwinkeliges Dreieck, dessen einer Schenkel mit der Röhre gleichachsig ist. Die schlanke Spitze des Dreiecks braucht bei den Versuchen nicht ausgenützt zu werden. Es kann also ein kurzer und schmaler Streifen, der senkrecht zur Röhrenachse verläuft, genau am Ende des Dreicks herausgeschnitten werden, wie dies aus der beigedruckten Abbildung 2 entnommen



Abbildung 2.

werden kann. Aut der untersuchten Platte wird durch diesen Schlitz eine Grenzmarke erzeugt, welche einen wertvollen Anhalt bei den späteren Messungen bildet.

Der Durchmesser der Röhre wäre vorteilhaft möglichst groß zu wählen, damit der Schlitz sich ganz dicht an den Plattenstreifen vorbeibewegen kann, und die Lichtbeugungserscheinungen vermieden werden. Wegen der notwendigen hohen Umlaufszahl der Röhre verbietet sich aber eine große Bemessung. Tatsächlich ist eine Röhre von 70—75 mm Durchmesser vollkommen ausreichend, wenn schmale Plattenstreifen zur Untersuchung verwendet werden. Es genügt die Breite, die sich durch eine Teilung zu 5 Streifen einer 9 mal 12 Platten der Länge nach geschnitten ergibt, d. i. 18 mm Breite. Für das Zerteilen der Platten stellt man sich am besten eine kleine Vorrichtung her, die aus einer mit Samt überzogenen Pappe mit Anschlägen für die Platte und das Lineal besteht. Die Lage der Anschläge muß mit Rücksicht auf den Glasschneider ausprobiert werden. Mit dieser Vorrichtung können die Platten im Finstern geteilt werden.

Als Lichtquelle wird eine von Hefner angegebene Amylazetatlampe mit der Leuchtkraft von einer Kerzenstärke benutzt. Diese Lampen sind im Handel kaum zu haben, jedenfalls ist es mir nicht gelungen, eine solche aufzutreiben. Man kann sich aber eine solche Lampe sehr gut selbst anfertigen, wenn man auf die Dochtregulierung mittels Schraube verzichtet. Die Regelung ist auch ohne Schraube gar nicht so schwierig. Das Dochtröhrchen soll aus dünnem Neusilberblech hergestellt sein, und muß 8 mm inneren Durchmesser haben. Die Flamme muß 10 Minuten nach dem Anzünden 40 mm hoch sein, wozu man sich ein festes Maß an der Lampe anlötet.

Über diese Lampe muß ein geräumiger Überfang aus Blech gestellt werden, der sämtliches Licht abfängt und nur durch einen stellbaren Schlitz die Röhre des Empfindlichkeitssuchers beleuchtet. Bei Stellung des Schlitzes ist die Lichtbeugung wohl zu beachten, und bedient man sich hierbei vorteilhaft weißen Kartons, auf dem das hellbeleuchtete Gebiet genau beobachtet werden kann. Vor dem Schlitz schaltet man vorteilhaft einen Momentverschluß an, der genau abgezirkelte Belichtungszeiten einzuhalten gestattet.

Es tritt beim Öffnen des Verschlusses oft die unangenehme Erscheinung auf, daß die durch den frei gewordenen Schlitz eintretende Luft die Flamme bewegt und folglich Unterschiede in der Leuchtkraft eintreten, die sich besonders bei kurzen Belichtungszeiten sehr störend bemerkbar machen. Es empfiehlt sich daher, ein dünnes Glas hinter dem Schlitz anzuordnen, das dem Lufteintritt wehrt. Hierzu eignen sich die für mikroskopische Zwecke verwendeten Deckgläschen, in hinreichendem Ausmaße verwendet, sehr gut. Dadurch entsteht aber ein Lichtverlust, und es muß derselbe mit Hilfe des noch später zu beschreibenden Lichtvergleichers festgestellt und bei den Versuchen in Rechnung gestellt werden. Im Durchschnitt beträgt der Lichtverlust meist 7—8 % und er kann dadurch behoben werden, daß man die Lampe nicht 1 m, sondern 964 oder 928 mm weit von der Plattenschicht entfernt aufgestellt (Abbildung 3). Man erreicht dann in der Ebene der Plattenschichte eine Beleuchtung mit einer Lichtstärke von 1 Meter-Hefner-Kerze oder 1000 Millimeter-Hefner-Kerzen.

In den meisten Fällen verursacht der Überfang ein Steigen der Flamme. Auch diesem Umstande muß dadurch Rechnung getragen werden, daß die vorher genau auf 40 mm Höhe regulierte Kerze so lange im Überfang gelassen wird, bis sie in den Beharrungszustand kommt, und es muß dann der Unterschied mittels des

Lichtvergleichers festgestellt werden. Man wird dann finden, daß der vorhin genannte Lichtverlust durch dieses Steigen der Flamme ausgeglichen erscheint.

Wie schon gesagt, trägt die Röhre, in welche der zu prüfende Plattenstreifen eingeschoben wurde, einen der Länge nach verlaufenden dreieckigen Ausschnitt. Bringe ich nun die Röhre in Umdrehungen, so kann das Licht die Schichte nur dann erreichen, wenn gerade der Schlitz vorübergeht. Hierbei ist es natürlich gleichgültig, ob dies schnell und oft, oder langsam und selten geschieht. Die Wirkung ist in allen Fällen die gleiche, ob schnell

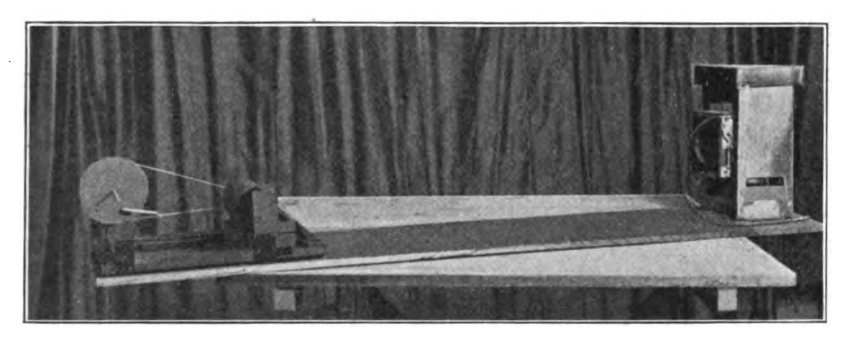


Abbildung 3.

oder langsam gedreht wird. Wesentlich ist nur, daß die Zeit genau feststellbar ist, wie lange eine bestimmte Stelle des Plattenstreifens dem Licht ausgesetzt war. Das ist aber bei Verwendung des dreieckigen Schlitzes sehr genau feststellbar. Entsprechend dem bekannten Gesetze, daß in der halben Höhe des Dreiecks die dortige Grundlinie halb so lang ist, als die des ganzen Dreiecks, wirkte das Licht in der Mitte des Dreiecks nur die halbe Zeit der Einwirkung auf die Grundlinie ein; in $^1/_4$ der Dreieckshöhe nur $^3/_4$, in $^3/_4$ der Höhe nur $^1/_4$ usw.

Doch ist den Berechnungen nicht die wirkliche Breite des Schlitzes, sondern die des Lichtflecks zugrunde zu legen, der von ihm auf der Platte entworfen wird. Dieser hängt von der Entfernung der Lichtquelle von der Schicht ab und ist deshalb mit dem Schlitz nicht gleich groß, weil sich die Platte immerhin in einiger Entfernung von der Röhrenwand befindet, und die Lichtstrahlen von einer verhältnismäßig kleinen Fläche ausgehen. Der Unterschied ist äußerst gering. Mit Rücksicht auf eine einwandfreie Arbeit empfehle ich aber dennoch, nicht das wirkliche Maß

in Rechnung zu stellen, sondern einen Plattenstreifen im Apparat, ohne die Röhre zu drehen, zu belichten, und die Maße dem gewonnenen Bilde zu entnehmen.

Ist die Lichtquelle von der Schicht genau einen Meter entfernt, und ich lasse das Licht der Kerze genau eine Sekunde leuchten, so hat auf die Platte eine Lichtmenge von 1 Sekunden-Meter-Hefner-Kerzen oder 1000 mm sec HK. eingewirkt, und dort eine dieser Lichtmenge entsprechende Veränderung in der Schicht hervorgerufen.

Wenn ich unter gleicher Voraussetzung das Licht der Kerze 2 Sekunden einwirken lasse, so hat der Plattenstreifen 2 m sec HK. oder 2000 mm sec HK. erhalten, usw.

Nun wird der Plattenstreifen in der Röhre der Meßvorrichtung so lange vor der Einwirkung des Lichtes geschützt, bis der Schlitz herankommt. Wenn die Breite des Schlitzes an einer bestimmten Stelle $^1/_{10}$ des Umfanges der Röhre beträgt, so trifft das Licht der Kerze während $^9/_{10}$ der ganzen Belichtungszeit auf die volle Röhrenwand und kann nur $^1/_{10}$ dieser Zeit auf eine Stelle des Plattenstreifens einwirken. Dieser Streifen ist also

$$\frac{B \cdot b}{U} = e$$

dem Lichte ausgesetzt gewesen, wenn B die Gesamtbelichtungszeit durch die Hefner-Kerze, U den Umfang der Röhre und b die Breite des Schlitzes und e die Einwirkungszeit des Lichtes auf den Streifen bedeutet. Die Lichtmenge L, die der Streifen an der untersuchten Stelle empfangen hat, ergibt sich aus dem Produkt der bekannten, bei der Untersuchung verwendeten Größen, d. i. der Leuchtkraft der Hefner-Kerze und der Entfernung zwischen ihr und dem zu prüfenden Streifen. Also:

$$L = e \cdot H \cdot E,$$

wenn H die Leuchtkraft der Lichtquelle, also gleich 1, wenn eine Hefner-Kerze verwendet wird, und E die Entfernung zwischen Streifen und Lichtquelle, z. B. 1 m = 1000 mm bedeutet. Soll die Lichtmenge also in mm sec HK. oder abgekürzt Millimeterkerzen (mmK.) ausgedrückt werden, so ergibt sich die Lichtmenge mit

$$L = e \cdot 1000.$$

Bei der Verwendung eines dreieckigen Schlitzes ändert sich die Breite b an jeder Stelle und kann nach bekannten Gesetzen gefunden werden.



Hat die größte Breite des Dreiecks, also die Grundlinie, eine Breite b_1, so wird in einer Entfernung h von der Spitze des Dreiecks die Breite

$$b = \frac{h \cdot b_1}{h_1}$$

betragen, wenn h_1 die ganze Länge des Dreiecks ist.

Zusammengefaßt ergibt sich die Formel für die eingewirkte Lichtmenge

$$L = \frac{B \cdot \frac{h \cdot b_1}{h_1} \cdot H \cdot E}{U} = \frac{B \cdot h \cdot b_1 \cdot H \cdot E}{U \cdot h_1}.$$

In dieser Formel können die stets bekannte Größe H der Leuchtkraft der Lichtquelle, E der Entfernung derselben vom Plattenstreifen, U des Rohrumfanges, b_1 der größten Schlitzbreite und h_1 der Länge des Schlitzes zu einer Grundzahl c zusammengezogen werden.

$$\frac{b_1 \cdot H \cdot E}{U \cdot h_1} = c.$$

Die vereinfachte Formel für die Lichtmenge, die an einer bestimmten Stelle einwirkte in mm sec HK. ausgedrückt, lautet dann:

$$L = B \cdot h \cdot c.$$

An dem von mir verwendeten Empfindlichkeitssucher, wie abgebildet, verwende ich eine Röhre von 72,4 mm äußerem Durchmesser und einem Schlitz, dessen Bild 8,2 mm Grundlinie bei 100,4 mm Länge ergibt. Diese Breite in den Umfang aufgeteilt ergibt:

$$\frac{72{,}4 \cdot 3{,}14}{8{,}2} = 27{,}738.$$

Bei umlaufender Röhre wird also die Prüfplatte an der Grundlinie des Schlitzes den 27,738ten Teil der ganzen Belichtungsdauer vom Lichte getroffen.

Als Lichtquelle verwende ich die schon beschriebene Normalkerze nach Hefner, oder eine Benzinlampe, welche auf die Leuchtkraft von $H = 1$ HK. eingestellt ist. Die Entfernung von der Lichtquelle beträgt $E = 1000$ mm.

Die Grundzahl ergibt sich somit aus

$$c = \frac{b_1 \cdot H \cdot E}{U \cdot h_1} = \frac{8{,}2 \cdot 1 \cdot 1000}{72{,}4 \cdot 3{,}14 \cdot 100{,}4} = 0{,}359.$$

Die in vollständiger Finsternis der Packung entnommenen und in Streifen geschnittenen Platten werden im Empfindlichkeitssucher am besten verschieden lange belichtet, und aus den Ergebnissen das Mittel gezogen. Dadurch werden Beobachtungsfehler ausgeglichen. Ich belichte bei hochempfindlichen Platten 10, 8, 6, 4 und 2 sec.; bei weniger empfindlichen entsprechend länger. Unter Umständen entwickle ich den sich aus der 9·12 Platte ergebenden fünften Streifen unbelichtet, um den Entwicklungsschleier feststellen und in Rechnung ziehen zu können.

Die Versuche können bei stark gedämpftem Rotlicht, das an und für sich sicher sein muß, vorgenommen werden, sofern man versichert sein kann, daß die Platten keine unerwünschte Vorbelichtung bekommen, welche natürlich einen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis haben kann. Es empfiehlt sich auch, die Entwicklung in einem vor dem Dunkelkammerlicht geschützten Gebiete vorzunehmen. Bei der Sicherung im Sicherungs-(Fixier-)bade braucht man nicht mehr so ängstlich zu sein.

Die beliebte ungebührlich lange Entwicklung der Prüfplatten halte ich für eine Unart und für zwecklos. Sie erschwert die Beurteilung des Ergebnisses ganz beträchtlich und zeitigt solche, die für den Gebrauch wertlos sind, denn es tritt immer ein deckender Entwicklungsschleier ein. Man kann sich davon überzeugen, wenn man im Finstern einen unbelichteten Plattenstreifen in gleichen Zeitabschnitten, vielleicht von Minute zu Minute, stufenweise in den Entwickler taucht. Man bedient sich hierzu am besten eines Streifens Kartons, der in Entfernungen von je 10 mm durchlöchert ist. Dieser Karton wird an den Plattenstreifen mittels gummierten Papieres angeheftet. Über ein Meßglas mit dem Entwickler wird eine Pappröhre gestülpt, die lang genug ist, daß beim Einschieben des Streifens in die Röhre und das Meßglas der erstere 1 cm in den Entwickler taucht, wenn eine Nadel oder ein Stück Draht durch das erste Loch des Kartons gesteckt wurde. Die Pappröhre dient dann als Stütze für die Nadel, welche noch vor Ablauf der Minute in das nächste Loch gesteckt wird, und wenn die Minute abgelaufen ist, kann dann der Streifen bis zu der als Anschlag dienenden Nadel mit einem kurzen Ruck gesenkt werden. Man wird einen Streifen erhalten, der abgestufte Schwärzungen der Silberschicht aufweist, und finden, daß in den meisten Fällen schon im obersten Felde, das doch nur eine Minute entwickelt wurde, eine deutliche Schleierung zu beobachten ist. Noch deutlicher wird die Wirkung des

Entwicklers nach der ersten Minute, wenn das letzte Feld in den Entwickler nicht eingetaucht und das nicht verbrauchte Silber ausgesichert wurde.

Die Dichte ist von der Zusammensetzung des Entwicklers, seiner Wärmehöhe, der Plattenart und ihres Reifezustandes abhängig; vielleicht auch von einer etwaigen Vorbelichtung bei der Herstellung. Bei unsachgemäßer Verpacknng ist auch diese nicht ohne Einfluß. Diese Dichte der einzelnen Felder kann mittels eines noch später zu beschreibenden Lichtvergleichers (Photometer) auf Lichtdurchlässigkeit in mm/sec HK geprüft werden.

Bei der Bewertung des durch den Empfindlichkeitssucher erzeugten Keiles können diese Schleier nicht herangezogen werden,



Abbildung 4.

vielmehr ist ein (der fünfte) Streifen zur Erzeugung des Entwicklungsschleiers heranzuziehen, indem er unbelichtet mitentwickelt wird. Die Entwickelung wird am besten nicht länger ausgedehnt, als die Platte und der betreffende Entwickler zur Erzeugung eines vollbefriedigenden Bildes braucht. Man wird in den meisten Fällen mit einer 3 Minuten dauernden Entwickelung reichlich auskommen.

Soll die Untersuchung mit Rücksicht auf den Schwellenwert geschehen, also jenen äußersten Eindruck, den die geringste Lichtmenge noch zu erzeugen vermag, so wird der Schieber des Empfindlichkeitsmessers mit einem Überfang versehen, der mehrere dünne Drähte, der Länge nach gespannt, trägt. Der Keil erscheint dann in mehrere Keile zerlegt, und ist dann das Aufhören desselben leicht erkennbar. In Abbildung 4 ist ein so zerlegter Keil dargestellt.

Beim Auswerten der Keile ist die Entfernung vom Ende des Keiles bis zur äußersten Grenze der schwarzen schon erwähnten Marke als die Größe h möglichst genau in Bruchteilen von Millimetern zu messen: Angenommen, sie betrage 7,4 mm, so wird unter Zugrundelegung der schon genannten Zahlenwerte sich eine Empfindlichkeit ergeben von:

$$L = B \cdot h \cdot c = 5 \cdot 7{,}4 \cdot 0{,}359 \cong 13{,}2 \text{ mm/sec HK},$$

wenn bei diesem Streifen 5 sec belichtet wurde.

Es ist schon an verschiedenen Stellen und wiederholt ausgeführt worden, daß der sogenannte Schwellenwert, bzw. die nach den vorgenannten Grundsätzen festgestellte Empfindlichkeit einer Platte nur in beschränktem Maße für die Verwendbarkeit der Platte Wert hat.

Für die Entstehung eines Bildes ist es durchaus notwendig, daß der aufgewendeten Lichtmenge entsprechend, eine verschieden starke Schwärzung der Platte möglich ist, was doch nur dann der Fall ist, wenn ein gewisser Überschuß an Empfindlichkeit vorhanden ist. Wünschenswert wäre es, wenn die Zunahme der Schwärzung der aufgewendeten Lichtmenge proportional wäre. Diese Aufgabe wird aber fast von keiner Platte in einwandfreier Weise gelöst, wie in Veröffentlichungen bereits nachgewiesen, und beim Auswerten des Keiles leicht nachgeprüft werden kann. Für die Herstellung eines Bildes müßte also eine Empfindlichkeit zu Grunde gelegt werden können, welche nicht nur dem ersten Eindruck auf der Platte entspricht, sondern außer nach oben noch einen Spielraum nach unten für die Einwirkung geringerer Lichtmengen zuläßt, also den erwähnten Überschuß besitzt. Ein Maß für diese Grunddichte im Keil zwecks Bestimmung der Überschuß gewährenden Empfindlichkeit ist bisher noch nicht festgelgt worden. Der internationale photographische Kongreß in Paris 1889 hat sich mit diesem Gegenstand beschäftigt, und es ist eine Grunddichte vorgeschlagen worden, die sich aber für die Folge nicht einbürgern konnte. Danach soll der Grundton einem Grau entsprechen, welches entsteht, wenn eine Scheibe, in gleiche weiße und schwarze Felder geteilt, zum Umdrehen gebracht wird. Dieses keineswegs einwandfreie Verfahren (denn nicht jedes „Weiß" ist wirklich weiß!) zeigt aber den Ton in der Aufsicht. Man hat es aber bei photographischen Platten mit der Durchsicht zu tun. Ein Vergleich ist somit kaum einwandfrei möglich.

Dagegen läßt sich ein Grundton durch eine umlaufende Scheibe in einwandfreier Weise erzeugen, wenn die Scheibe Durchbrechungen aufweist, deren Fläche der voll gebliebenen Fläche gleich ist. Diese Scheibe läßt dann nur die Hälfte des Lichtes durch und fängt die andere Hälfte auf. Die dadurch entstandene Dichte entspricht somit $^1/_2$ Kerzenstärke, wenn Licht von 1 m K auf die Scheibe fiel, damit

ist fraglos dieser Grundton festgelegt und stets wieder einwandfrei herstellbar und meßbar.

Will man nach diesem Gesichtspunkt die Empfindlichkeit beurteilen, so müssen volle, also nicht geteilte Keile erzeugt werden, und es bleibt daher bei diesen Versuchen der Überfang mit den Drähten weg.

Diese Keile müssen mit Hilfe eines Lichtvergleichers ausgewertet werden. Für diese Auswertung ist das Polarisationsphotometer nach Martens üblich. Seine Anschaffung ist aber nicht

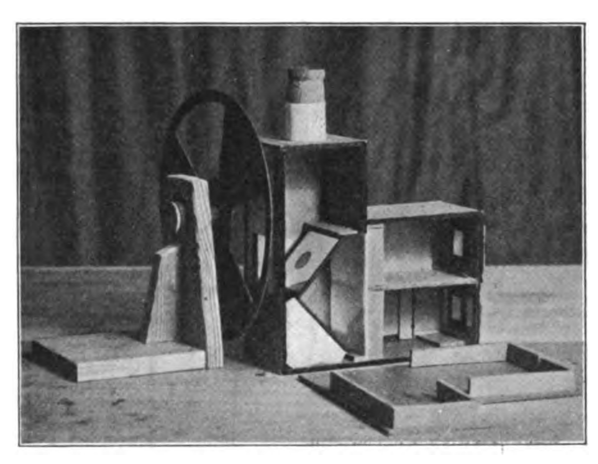


Abbildung 5.

jedem möglich. Ich ersann daher eine Vorrichtung, welche mit reichlicher Genauigkeit das Ziel zu erreichen gestattet.

Mein Lichtvergleicher kann ebenfalls von jedem, der über einige Handfertigkeit verfügt, leicht selbst hergestellt werden. Im wesentlichen besteht er aus zwei gewöhnlichen Spiegeln, von denen einer im Amalgam ein Loch aufweist. Sind die hintereinander angeordneten Spiegel ungleich beleuchtet, so wird man das Loch hell oder dunkel sehen. Sind aber beide gleich beleuchtet, so kann das Loch nicht wahrgenommen werden. Wie schon gesagt, ist an dem einen der Spiegel in der Mitte ein rundes Loch in dem Belag sorgfältig mit dem Messer herausgeschabt, wobei die Ränder scharf abgegrenzt sein müssen. An dieser Stelle ist also der Spiegel durchsichtig.

Wie die Abbildung 5 zeigt, werden die beiden Spiegel in ein Kästchen unter 45° eingelegt. Bei *A* ist eine Öffnung in genügender Entfernung zum Hineinsehen gelassen. Bei *B* und *C* sind

dünne Milchglasplatten eingelegt. Bei *D* sind Leisten angeordnet, zur Aufnahme des Plattenstreifens und bei *E* ist ein Schieber vorgesehen, der zum Lichtdrosseln bestimmt ist. Geeignet aufgestellte Blenden *F* decken die überflüssige Sicht ab. Eine Scheidewand *G* schließt die gegenseitige Beeinflussung des von *E* und *D* kommenden Lichtes aus.

Der Vergleicher wird von einer beliebigen, kräftigen Lichtquelle derart aufgehellt, daß *D* und *E* ziemlich gleichmäßig beleuchtet

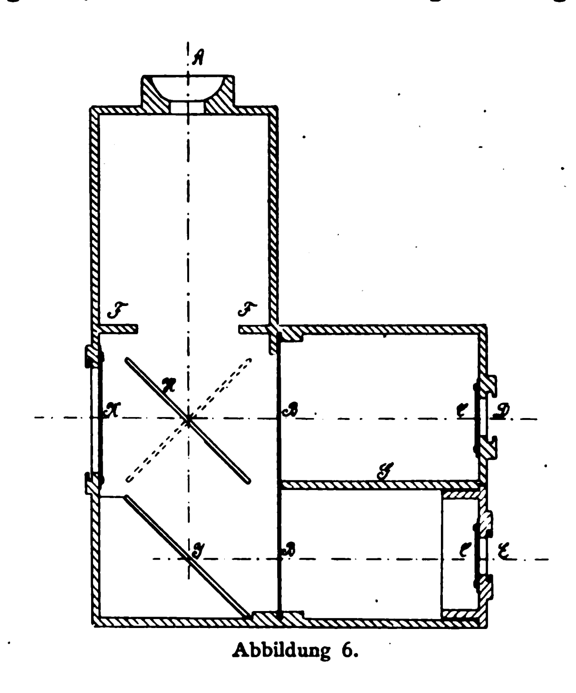


Abbildung 6.

werden. Unter Umständen zerstreut man das Licht durch eine Milchglasplatte oder Mattscheibe. Sieht man bei *A* in den Vergleicher hinein, so wird man auf dem Spiegel *H* einen Fleck sehen, der entweder hell oder dunkel erscheint, je nach dem Verhältnis der Öffnungen bei *E* und *D* zueinander. Dieser Fleck wird durch den Spiegel *J* beleuchtet. Ist der Fleck von vorneherein dunkel, so muß die Öffnung bei *D* schmäler gewählt werden. Auf alle Fälle muß die Öffnung bei *E* gegen *D* größer sein, um einen Überschuß an Licht zum Drosseln zu haben.

Man verschiebt den Schieber bei *E* so lange, bis der Fleck auf *H* verschwunden ist. Hierzu ist wie bei allen Beobachtungen einige Übung nötig. Die Lichtdrosselung beansprucht eine sehr

feine Einstellung des Schiebers, und erst nach einiger Übung lernt man die Grenze, an welcher der Fleck verschwindet, erkennen. In diesem Zustand sind sowohl von *D* aus als auch von *E* die Milchglasplatten bei *B* mit gleicher Leuchtkraft belichtet. Es ist selbstverständlich, daß man möglichst gleichstarke und fehlerfreie Milchglasplatten verwenden wird, trotzdem dieses nur von nebensächlicher Bedeutung ist, und wegen der erwähnten Drosselmöglichkeit nicht geeignet, auf das Ergebnis Einfluß auszuüben.

Schiebt man bei *D* den mitentwickelten, unbelichteten, also den Entwicklungsschleier tragenden Streifen ein, so wird der Fleck hell zum Vorschein kommen und kann durch Stellen des Schiebers bei *E* wieder beseitigt werden. Dann hat man aber eine Schiebereinstellung erreicht, die nicht mehr geändert werden darf, so lange Keile der gleichen Platte untersucht werden. Das Ende eines Keiles ist nun sofort durch Sichtbarwerden des Fleckes erkennbar. Soll aber der Grundton ausgewertet werden, so ist entweder der Schieber auf diesem zusammen mit dem Entwicklungsschleier einzustellen, oder man stellt nach der Einstellung auf den Plattenschleier vor *E* die schon erwähnte umlaufende Scheibe vor, oder eine Platte, die auf den Grundton abgestimmt wurde.

Es scheint mir wesentlich, darauf hinzuweisen, daß diese Vorrichtung auf einfache Weise die Schwankungen vollkommen vermeidet, welche beim Arbeiten mit zwei Lichtquellen zwischen diesen auftreten können. Selbstverständlich dürfen sowohl die Lichtquelle als auch der Messer nach erfolgter Einstellung in keiner Weise ihre Lage verändern. Die Lichtkraft dagegen kann in beliebiger Weise verändert werden, denn die Änderung äußert sich dann sowohl bei *D* als auch bei *E* in gleichem Maße und das Verhältnis der beiden zueinander wird nicht geändert.

Dieser Lichtvergleicher eignet sich selbstverständlich auch zum Vergleichen von zwei Lichtquellen, und damit zur Feststellung der Dichte des Keiles an verschiedenen Stellen, wenn zwei gleiche Lichtquellen verfügbar sind. Diese Arbeit ist auszuführen, wenn die Dichtenlinie aufgezeichnet werden soll. Diese gibt wertvollen Aufschluß über das Verhältnis der Dichtenzunahme bei steigender Lichtmenge. Dieses Verhältnis ist durchaus nicht gleich. Um den Lichtvergleicher auch für diese Arbeiten verwenden zu können, wird der Spiegel *H* entweder umsetzbar oder drehbar eingerichtet (wie gestrichelt in der Skizze angedeutet ist). Bei *K* ist eine verschließbare Öffnung vorzusehen, die mit der gleichen Milchglasscheibe wie

bei B zu versehen ist, und die Wand bei E muß herausnehmbar sein.

Für die Versuche werden am besten zwei Kerzen nach Hefner verwendet. Es muß dafür Sorge getragen werden, daß das Licht der Kerzen möglichst senkrecht auf die Milchglasplatten fällt.

Bevor zu den Versuchen geschritten wird, muß der Nullpunkt des Apparates festgelegt werden. Dies ist die Stelle am Vergleicher, die stets die gleichen Entfernungen von den Lichtquellen ergibt, gleichgültig, ob er rechts oder links herum aufgestellt wurde. Diese Stelle behält ihre Giltigkeit aber nur dann, wenn sich die Höhen- und Seitenverhältnisse zwischen dem Vergleicher und der Lichtquelle nicht ändern. Sie sollte bei richtiger Arbeitsweise mit der Sehachse zusammenfallen. Infolge Unregelmäßigkeiten sowohl in der Arbeit, als auch im verwendeten Stoffe kann der Nullpunkt an anderer Stelle liegen, wodurch gerade diese genannten Fehler unwirksam werden. Dagegen muß dafür gesorgt werden, daß das Auge stets an die gleiche Stelle gebracht wird.

Nach dem Grundsatze: Die Leuchtkraft ändert sich mit dem Quadrate der Entfernungen kann zum Beispiel der Lichtverlust, der durch den Einbau einer Glasscheibe in den Überfang der Hefnerkerze, die beim Empfindlichkeitssucher verwendet wird, ermittelt werden.

In der Entfernung a vom Nullpunkt des Vergleichers sei die Kerze von der Leuchtkraft l aufgestellt. Von der anderen Seite des Vergleichers wird eine zweite Kerze, die sonst l genau gleich ist, aufgestellt. Schaltet man die zu untersuchende Glasplatte zwischen diese Kerze und den Vergleicher, so verändert sich die Leuchtkraft dieser Kerze und wird l^1. Um den Fleck zum Verschwinden zu bringen, muß dann l^1 bis auf eine Entfernung $a\,l$ vom Vergleicher verschoben werden. Es besteht dann die Gleichung:

$$\frac{l}{a^2} = \frac{l_1}{a_1^2} \quad \text{daraus wird:} \quad l^1 = \frac{l\,a_1^2}{a^2}$$

Fand man zum Beispiel, daß die ursprünglich 1 HK besitzende Kerze durch die Glasplatte auf 0,9 HK herabgedrückt wurde, so hat man bei dem Empfindlichkeitssuchen den Verlust von 10 % in Rechnung zu ziehen.

Auch kann umgekehrt, z. B. in einem Keile die Stelle aufgefunden werden, die eine bestimmte Lichtdurchlässigkeit besitzt, z. B. die schon angeregte $^1/_2$ HK als Grundton. In diesem Falle

ist l^1 bekannt, und es soll die Entfernung a gesucht werden, die dann als Unbekannte x heißt. Es ist dann

$$x = \sqrt{\frac{l_1 \cdot a^2}{l}}.$$

In diesem Werte wird auch der Lichtverlust, der durch die Glasplatte entstand, berücksichtigt sein, wenn man beim Abstimmen eine Glasplatte eingeschaltet hat.

Ist nach dieser Formel z. B. der Entwicklungsschleier (mit dem Verluste durch das Glas) festgestellt, und soll ein Keil auf den Grundton untersucht werden, so wird die Lichtquelle in eine Entfernung zu stellen sein von

$$y = \sqrt{\frac{(l_2 - 0{,}5)\, a^2}{l}}$$

wenn l_2 in HK den Verlust durch den Entwicklungsschleier darstellt.

Mit Hilfe des beschriebenen Lichtvergleichers lassen sich sehr gut die schon erwähnten Dichtigkeitslinien ermitteln, indem man den Keil z. B. von Millimeter zu Millimeter auf seine Durchlässigkeit in HK untersucht und die Werte in eine Linienanordnung einträgt.

Es versteht sich von selbst, daß mit nur einer Versuchsreihe ein abschließendes Ergebnis der Empfindlichkeit einer Platte nicht erreicht werden kann. Je mehr Ergebnisse zusammengetragen werden, desto genauer ist dann das Endergebnis. Doch dürfte man, sobald hinreichende Übung im Behandeln der Vorrichtungen erreicht ist, mit einem Versuche sein Auslangen finden.

In vorstehenden Ausführungen konnte ich durchaus nicht erschöpfend sein, und wäre noch sehr viel zu sagen, insbesondere über die Untersuchung farbenempfindlicher Platten, doch würde mein Aufsatz zu lang werden, weshalb ich ihn hier abbreche.

(Eingegangen am 12. November 1914.)

Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser.

Entgegnung an Herrn H. M. Dawson

von

Alfred Benrath.

Die Formel $k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\xi}{\xi - x}$ ist empirisch aus den Versuchsergebnissen abgeleitet worden. Sie paßt auf alle in unserer Abhandlung angeführten Versuchsreihen und alle nicht veröffentlichten Kontrollbestimmungen. Die Übereinstimmung einer empirischen Formel mit den Versuchsergebnissen, zu deren Beschreibung sie aufgestellt wurde, ist wohl kaum „einem Zufall zuzuschreiben.“

Der einzige in größerer Konzentration in dem untersuchten System auftretende Stoff, der den Strom beträchtlich leitet, ist der Chlorwasserstoff, dessen Konzentrationszunahme der Vergrößerung der Leitfähigkeit proportional gesetzt werden kann, wenn sich, wie im vorliegenden Fall, die Änderungen in engen Grenzen halten. Bei der Größe der Versuchsfehler kommen die Dissoziationsverschiebungen gar nicht in Betracht. Dasselbe gilt für die minimalen Gleichgewichtsverschiebungen infolge der Hydrolyse des Chlors. Man kann, ohne die Fehlergrenze zu überschreiten, die Zunahme der Konzentration des Chlorwasserstoffs und damit auch die Leitfähigkeitszunahme der Abnahme der Chlorkonzentration proportional setzen.

Was die „Erklärung“ der Reaktion angeht, so sind die einzelnen Phasen noch nicht festgestellt. Ich glaube nicht, daß man mit den beiden von Herrn Dawson angeführten Gleichungen auskommt. Ich sehe auch nicht ein, weshalb meine Annahme, daß ein komplexes Ion Cl_3' auftreten könne, gänzlich von der Hand zu weisen sei.

Übrigens habe ich schon in meinem Lehrbuch der Photochemie, Heidelberg 1912, S. 248 die Ableitung der Formel unter ganz ähnlichen Voraussetzungen gegeben, wie sie Herr Dawson vorschlägt.

Messungen am Bogenspektrum des Mangan nach den internationalen Normalen.

Von

Hans Fuchs.

Einleitung.

Eine der wichtigsten Aufgaben der Spektroskopie ist die genaue Feststellung der Wellenlängen der Linienspektren, die von leuchtenden Dämpfen chemischer Elemente erzeugt werden. An die Genauigkeit muß dabei die Anforderung gestellt werden, daß die Wellenlängen bis auf einige Tausendstel einer A.-E. bestimmt werden; denn nur dann ist eine Linie von den in ihrer Nähe liegenden mit Sicherheit zu unterscheiden.

Derart genaue Messungen ergaben zum ersten Mal die Interferenzmethoden, sie waren zugleich absolut genau. Sie zeigten, daß die Rowlandschen Normalen, die bis vor wenigen Jahren die Grundlage aller relativen Messungen bildeten, auf einem falschen absoluten Wert der *D*-Linie aufgebaut waren und daß ihn ihnen periodische Schwankungen vorkamen.

Der internationale Kongreß für Sonnenforschung 1910 beschloß daher, mit der Aufstellung eines auf die rote *Cd*-Linie gegründeten Systems von Eisennormalen zu beginnen, deren Wellenlängenbestimmung auf Interferenzmethoden beruht. Diese Bestimmungen wurden von Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund ausgeführt. Die Mittelwerte aus ihren Messungen bilden die internationalen Normalen.

Vorliegende Arbeit soll auf Grund dieser Normalen die Werte der Wellenlängen im Bogenspektrum des Mangan geben. Die Arbeit ist entstanden auf Anregung von Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Kayser und ist ausgeführt worden im physikalischen Institut der Universität Bonn.

Frühere Untersuchungen im Manganspektrum.

In seinem Handbuch der Spektroskopie gibt H. Kayser[1]) einen Überblick über die reiche Literatur der spektroskopischen Untersuchungen des Mangan bis zum Jahre 1910. Es erübrigt sich daher auf sie einzugehen, und ich kann mich darauf beschränken, im folgenden die wichtigsten Ergebnisse aus den späteren Arbeiten mitzuteilen.

Eder und Valenta[2]) geben eine Tabelle der Wellenlängen des Funkenspektrums von $\lambda = 4412$ bis $\lambda = 5538$ und des Bogenspektrums von $\lambda = 5457$ bis $\lambda = 7070$ nach Rowlandschen Normalen. Sie machen darauf aufmerksam, daß $\lambda = 4823$, 4783, 4766 aus Mangel an geeigneten Eisenlinien in diesem Bezirk als Normalen verwandt werden können, und bemerken, daß $\lambda = 6013$, 6016 und 6022 für das Bogenspektrum besonders charakteristisch sind und eine höchst empfindliche Spektralreaktion zur Erkennung der geringsten Spuren von Mangan gestatten.

Hemsalech[3]) untersucht die relative Dauer der einzelnen Strahlen des Kalzium und einiger Verunreinigungen, darunter auch Mangan. Er findet, daß die Manganlinien eine längere Dauer haben als die Kalziumlinien gleicher Intensität.

Lüttig[4]) behandelt das Zeemanphänomen. Er bringt eine Mangan-Kupfer-Legierung in einen Vakuumunterbrecher und untersucht das Licht mit einem Stufengitter. Er kommt zu dem Resultat, daß die meisten Linien im Magnetfeld eine Zerlegung in Triplets und Quartetts zeigen.

Wali Mohammad[5]) stellt bei einer Anzahl Linien, die er mit einem Stufengitter untersucht, fest, daß sie Komponenten haben und gibt die quantitativen Werte ihrer Wellenlängenunterschiede. Seine Befunde bestätigen die von Janiki[6]) angestellten Untersuchungen. Auch von Lüttig sind einige Linien auf ihre Komponenten untersucht.

Es folgen dann einige Untersuchungen, die sich damit beschäftigen, die Restlinien von Mangan aufzusuchen.

De Gramont[7]) benutzt dazu einen stark dispergierenden Spektrograph, mit dem er sich Spektren von Verbindungen mit immer mehr abnehmendem Mangangehalt herstellt. Als Restlinien findet er die beiden Triplets im Violett und Ultraviolett: $\lambda = 4034{,}7$, 4033,2, 4031,0 und $\lambda = 2605{,}8$, 2593,8, 2576,2.

Morrow[8]) bestimmt die Restlinien dadurch, daß sie Manganchlorid in Vakuumröhren verdampft.

Hartley und Moss[9]) bringen einige Elemente, darunter auch Mangan in die Knallgasflamme. Mangan zeigt sich ganz besonders empfindlich. Schon 0,001 mg ruft die Linien $\lambda = 4034,5$, 4033,2, 4031,0 hervor. Ferner untersuchen sie das Funkenspektrum und finden, daß bei chemisch reinem Mangan noch 27 Linien durch eine einzige Funkenentladung hervorgerufen werden. Nehmen sie Manganamalgam, so wird bei einer Funkenentladung noch das Triplet mit den Wellenlängen $\lambda = 2949,3$, 2939,4, 2933,1 erzeugt.

Burns[10]) hat eine Anzahl Manganlinien als Verunreinigungen des Eisenspektrums gemessen. In einer späteren Arbeit behauptet er, daß die Wellenlänge sich ändert und verschieden ist, je nachdem Mangan Verunreinigung ist oder in größeren Mengen verdampft, also selbst Gegenstand der Untersuchung bildet. Am deutlichsten soll dies das Triplet $\lambda = 6013$, 6016, 6021 zeigen. Die Wellenlänge ist ca. 0,03 A.-E. größer, wenn Mangan die Verunreinigung bildet.

Eigene Untersuchungen.

Zu meinen Untersuchungen verwandte ich zu kleinen Körnern zerschlagenes metallisches Mangan (Manganum metallicum purum fusum), das ich von E. Merck in Darmstadt bezog. Dies füllte ich in einen möglichst weit und tief ausgebohrten Kohlestab von 14 mm Durchmesser, den ich als positive Elektrode in eine Bogenlampe einspannte. Als negative Elektrode benutzte ich öfters einen ebenso hergestellten Kohlestab, meist aber einen homogenen Kohlestab. Da sich aus Mangan nur sehr schwer stabförmige Stücke herstellen lassen, es außerdem in dieser Form sehr schnell und unter heftigem Funkensprühen auch schon bei schwachem Strom verbrannte, so sah ich davon ab, das Metall direkt als Elektroden in den Stromkreis einzuschalten. Dadurch, daß ich es in Kohle füllte, konnte ich einen Strom von 220 Volt Spannung und 6 bis 10 Amp. Intensität verwenden. Die Bogenlampe gestattete, die Elektroden einander beliebig zu nähern und in horizontaler sowie vertikaler Richtung zu verschieben.

Das Spektrum wurde photographiert an einem Rowlandschen Konkavgitter von 6,34 m Krümmungsradius und 20000 Furchen pro inch (= 2,54 cm). Die Gitteranordnung entspricht im Prinzip der von Kayser[12a]) Spektroskopie, Bd. I, angegebenen: Kassette und Gitter stehen fest im Abstande des Krümmungsradius von einander, während das Spaltrohr sich auf einem Halbkreise bewegen

kann; je nach der Stellung des Spalts auf dem Halbkreis erhält man die verschiedenen Teile des Spektrums. Die Justierung, d. h. die Probe auf die richtige Entfernung von Spalt und Gitter, sowie die Parallelstellung von Spalt und Gitterfurchen, wurde nach den von Kayser[12b]) angegebenen Methoden ausgeführt.

Als Platten benutzte ich Dr. Schleußners Gelatineemulsionsplatten und orthochromatische Platten. Für den langwelligen Teil wurden die Platten durch Baden in Farbstofflösungen sensibilisiert. Das hierzu verwandte Rezept von Burns ist schon des öftern angegeben worden.[13]) Ihre Empfindlichkeit ist sehr groß, wenn man sie gleich, nachdem sie präpariert, verwendet. Schon nach $1^1/_2$ stündiger Belichtung erhielt ich die Wellenlängen bis $\lambda = 7069$. Die Platten sind 50 cm lang, die Dispersion war derart, daß in der zweiten Ordnung 500 A.-E. auf die Platte kamen.

Das Spektrum wurde in der zweiten Ordnung photographiert, nur an den Enden, d. h. unter 2500 A.-E. und über 6000 A.-E., ausschließlich in der ersten Ordnung. Dabei wurde in der Weise photographiert, daß zwei Platten, die aufeinanderfolgen, immer zur Hälfte denselben Teil des Spektrums zeigen. Bei jeder Platte wurde zuerst das Manganspektrum, und dann nach Abblendung der Hälfte der Platte das Eisenspektrum als Vergleichsspektrum photographiert.

Während der Aufnahmen befand sich die Bogenlampe, um jedes falsche Licht von Gitter und Platte fernzuhalten, in einem abgeschlossenen Gehäuse. Dies stand durch Röhren mit einem Ventilator, der die sich bildenden Dämpfe absaugte, in Verbindung. Durch eine kleine Öffnung in der Vorderseite des Gehäuses fiel das Licht durch eine Quarz- oder Glaslinse auf den Spalt, und zwar so, daß auf ihm ein Bild des Bogens gebildet wurde.

Da fast in allen Teilen des Spektrums gleichzeitig starke Linien sowie solche schwacher Intensität liegen, so wurden an allen Stellungen zwei Aufnahmen gemacht, eine kurz belichtete, bei der die starken Linien nicht zu breit werden, und eine länger belichtete, auf der auch die schwächeren Linien auftraten. Auf diese Weise schwankten die Belichtungszeiten von 5 Minuten bis 2 Stunden.

Außer diesen Aufnahmen wurden dann an einigen Stellen des Spektrums solche gemacht, bei denen das Manganspektrum und das Eisenspektrum nicht nacheinander, sondern gleichzeitig erzeugt wurden. Die eine Elektrode bildete die mit Mangan gefüllte Kohle, die andere ein Eisenstab. Die Aufnahmen ließen sich nur da ausführen, wo schon bei der Belichtungszeit für Eisen Manganlinien

auftreten, d. h. in dem mittleren Teil des Spektrums. Sie haben den Zweck, die Verschiebung des Eisenspektrums gegen das Manganspektrum, die bei nicht gleichzeitiger Belichtung eintreten kann, zu vermeiden und konnten daher benutzt werden, festzustellen, ob eine Verschiebung bei den übrigen Platten eingetreten war. Alle nicht gleichzeitig belichteten Platten zeigen in dem während der Aufnahme des Eisenspektrums abgeblendeten Teil der Platte sehr fein die stärkeren Eisenlinien, da Eisen sowohl in der Kohle wie im Mangan als Verunreinigung enthalten ist. Auch diese Linien wurden zur Feststellung der Verschiebung verwandt. Da außerdem noch die Werte auf verschiedenen Platten übereinstimmen müssen, so ließen sich die Verschiebungen mit großer Genauigkeit bestimmen.

Die Ausmessung der Platten geschah mit einer Teilmaschine, die nach Angaben von Prof. Kayser [12c]) von Wolz in Bonn angefertigt ist. Sie ist in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, ausführlich beschrieben. Die Höhe des Schraubenganges beträgt 0,33 mm; am Mikrometerkopf, der mit einer Druckvorrichtung verbunden ist, lassen sich Tausendstel einer Umdrehung, d. h. also eine Verschiebung der Platte von 0,003 mm, ablesen. Die Messung der Linien wurde durch Interpolation zwischen je zwei benachbarten Normalen ausgeführt, indem die Platte auf den Schlitten der Teilmaschine fest aufgelegt und unter dem Fadenkreuz des Mikroskops vorbeigeführt wurde, wobei jede Linie auf das Fadenkreuz eingestellt und die Stellung der Schraube durch die Druckvorrichtung markiert wurde.

Als Normalen dienten, wie schon in der Einleitung erwähnt, die internationalen Normalen. Für das Gebiet von $\lambda = 6945—4282$ liegen sie schon vor. Unterhalb von $\lambda = 4282$ wurden die Normalenmessungen von Buisson und Fabry benutzt, welche ebenfalls die erforderliche Genauigkeit aufweisen. Unterhalb 2373 wurde extrapoliert.

Nicht alle Normalen wurden zu den Messungen verwendet. Die Normalen $\lambda = 4707$ und $\lambda = 4736$ fielen mit den Geistern der Manganlinien $\lambda = 4709$ und $\lambda = 4739$ zusammen und ließen sich infolgedessen nicht scharf einstellen. Die Normalen $\lambda = 4754$ und $\lambda = 4823$ sind Manganlinien. Schon im Eisenspektrum treten sie als Verunreinigungen als starke Linien auf. Im Manganspektrum selbst werden sie außerordentlich breit und daher zur Verwendung als Normalen unbrauchbar. Hierdurch wurde ich gezwungen, über eine größere Strecke zu messen. Dabei mußte eine empirische Korrektur

angewandt werden für die Ablesungen an der Teilmaschine, um Fehler der Spindel zu beseitigen.

Die Tabelle der Wellenlängen.

Von Hasselberg, Rowland, Fritsch und Exner und Haschek sind Tabellen der Wellenlängen des Mangan in Rowlandschen Normalen aufgestellt worden. Eine übersichtliche Zusammenstellung ihrer Werte findet sich in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. V. Zum Vergleich habe ich in der ersten Kolonne der nachfolgenden Tabelle die Werte von Exner und Haschek wiedergegeben.

Die zweite Kolonne enthält Wellenlängen für eine Reihe von Linien, die von Kilby nach internationalen Normalen ermittelt wurden. Ein Vergleich mit meinen Werten zeigt, daß neben vielen Übereinstimmungen auch Abweichungen vorkommen, die die Fehlergrenze überschreiten. Eine Erklärung für diesen Widerspruch habe ich nicht finden können. Burns, der dieselben Abweichungen von Kilby findet, indem er Manganlinien im Eisenbogenspektrum mißt, hat daraus, wie schon oben erwähnt, den Schluß gezogen, daß die Wellenlänge sich ändern könne, wenn Mangan die Verunreinigung eines andern Elements bilde. Meine Werte bestätigen dies nicht. Burns Messungen sowie die von Hamm, der Manganlinien im Nickelspektrum vorfindet, habe ich in die Tabelle mit aufgenommen.

Die dritte Kolonne enthält meine Resultate. Durch das Ausmessen der verschiedenen Platten sowie durch teilweise wiederholtes Ausmessen ein und derselben Platte ergab sich für jede Wellenlänge wenigstens zwei, meist aber vier oder noch mehr Werte. Stimmten diese bis auf wenige Tausendstel einer A.-E. miteinander überein, so wurde das Mittel aus den Werten mit Angabe der Tausendstel einer A.-E. als endgültiger Wert der Wellenlänge in die Tabelle aufgenommen. Zeigten sich größere Abweichungen, so habe ich die Wellenlänge nur auf Hundertstel einer A.-E. angegeben.

Hinter jeder Wellenlänge findet sich die Angabe der Intensität der Linie in Zahlen von 0 bis 10, die durch Schätzung ermittelt wurde. Dies können daher keine genauen Angaben sein, zumal die Intensität von der Belichtungszeit abhängt. Die Abkürzungen hinter den Intensitätsangaben bedeuten: u = unscharf, U = sehr unscharf, R = umgekehrt, r = nach Rot verbreitert.

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
—		—		7069,855	1	
—		—		6989,955	1	
—		—		42,542	2	
—		—		38,834	2	
—		—		11,141	1	
—		—		6833,938	1	
—		—		27,214	1	
—		—		6707,836	4	
—		—		6691,581	2	
6605,7	1 u	—		05,546	1	
—		—		03,342	1	
—		—		6586,357	1	
—		—		70,830	1	
—		—		69,224	1	
—		—		64,042	1	
—		—		58,130	1	
—		—		33,484	3	
—		—		19,385	3	
—		—		18,736	3	
6491,92	2	—		6491,701	5	
—		—		43,516	2	
41,14	1	—		40,982	3	
—		—		39,143	1	
—		—		38,124	1	
6413,77	1 u	—		13,963	3	
—		—		08,489	1	
—		—		05,478	1	
—		—		03,173	1	
—		—		6396,400	1	
—		—		91,256	1	
—		—		89,013	1	
6384,88	1 Ni?	—		84,687	3	
82,40	1	—		82,199	3	
79,18	1	—		78,966	3	
—		—		56,095	2	
55,29	1	—		—		
49,94	1	—		49,795	1	
—		—		45,997	1	
44,30	1	—		44,133	1	
32,42	1	—		32,260	1	
—		—		6315,064	1	
6265,85	1	—		6265,624	2	
6162,35	1	—		6162,199	1	
6122,4	1 u	—		22,248	2 u	
6078,6	1 u	—		6078,398	2	
6057,37	1	—		57,120	2	
—		—		27,829	3	
—		—		22,662	2	
22,05	30	6021,794	10	21,787	10	
—		—		19,546	2	
16,90	30	6016,631	10	16,636	10	
—		—		15,812	2	
14,58	1	—		14,356	2 u	
6013,74	20	6013,480	10	6013,484	10	
—		—		10,658	1	
—		—		07,507	2	
—		—		04,626	2	

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
5974,11	1	—		5973,867	1	
48,7	1 u	—		—		
—		—		5895,924	1	
—		—		89,929	1	
5849,11	1	5848,951	4	48,950	4	
35,55	1 u	—		35,372	1 u	
17,01	1	16,837	5	16,840	5	
5793,1	1 u	—		—		
82,4	1 u Cu?	—		—		
80,39	2	5780,168	6	5780,173	6	
—		—		48,555	1	
41,65	1 u	—		41,435	1	
38,48	2	38,287	6	38,286	6	
26,05	1 u	—		25,863	1 u	
24,0	1 u	—		23,783	1 u	
20,42	1 u	—		20,223	2 u	
18,4	1 u	—		18,236	2 u	
00,75	1 u	—		00,584	2	
5698,6	1 u	—		5698,400	2	
—		—		87,133	0	
—		—		81,375	1	
—		—		76,147	1	
—		—		70,346	1	
—		—		69,827	1	
—		—		58,395	1	
—		—		51,22	1 u	
—		—		42,394	1	
26,50	1 u	—		26,247	1	
—		—		08,638	1 u	
—		—		07,355	1	
02,29	1 u	—		02,046	1	
5594,75	1 u	—		—		
89,03	1	—		—		
75,50	1	—		5575,242	1	
73,93	3	5573,688	2	73,690	3	
73,24	2	73,016	1	73,010	2	
68,02	3	—		67,764	3	
56,02	1	—		55,782	1	
52,68	1 u	—		52,431	1	
52,20	3	51,991	3	51,987	5	
—		—		43,456	1	
—		—		41,463	1	
37,99	10	37,753	4	37,749	6	
36,69	1 u	—		36,471	2 u	
33,30	1 u	—		33,156	1	
—		—		32,234	1	
20,70	1	—		20,496	1	
17,00	10	16,774	6	16,773	6	
14,95	1	—		14,746	1	
13,30	1	—		13,087	1	
—		—		10,190	1	
06,10	8	05,874	3	05,877	6	
04,41	1	—		04,224	2	
5497,57	1	—		5497,374	1	
96,11	1	—		95,913	1	
—		—		86,847	0	
81,61	8	5481,401	6	81,395	6	

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
5470,88	10	5470,644	7	5470,640	8	
60,87	1	—		60,645	1	
57,64	3	—		57,468	1	
47,90	1	—		47,576	1 u	
—		—		45,99	1 u	
—		—		44,094	1 u	
—		—		39,290	0	
33,65	2	—		33,422	1	
32,75	8	32,553	4	32,555	6	
27,40	1 u	—		27,184	1 u	
26,40	1	—		26,192	1	
—		—		25,760	1	
20,61	10	20,371	6	20,368	6	
13,90	8	13,690	4	13,696	6	
07,67	10	5407,429	6	07,432	6	
—		—		06,014	1	
02,80	1 u	—		02,608	1	
5399,70	10	5399,494	6	5399,506	6	
94,89	8	94,679	7	94,677	6	
88,72	2	88,526	6	88,530	3	
77,86	10	77,623	7	77,634	6	
77,45	1	—		77,215	3	
75,58	1 u	—		75,306	1	
74,65	1 u	—		74,39	1 u	
64,7	1 u	—		64,488	2	
—		—		61,631	1	
58,9	1 u	—		58,637	1	
55,1	1 u	—		54,908	1	
50,05	3	—		49,878	3 u	
48,22	1	—		48,079	1	
44,60	2	—		44,450	2	
41,25	15 (Fe)	5341,068	8	41,070	8	
—		—		34,838	1	
—		—		31,409	1	
—		—		25,988	1	
24,46	2 (Fe)	—		—		
17,26	1	—		17,086	2	
—		—		13,902	1	
—		—		13,412	1	
09,10	1 u	—		08,93	2 u	
5299,02	1 u	—		5298,846	2	
98,10	1 u	5298,033	2	—		
—		—		92,869	1	
89,61	1 u	—		89,498	1 u	
—		—		74,203	1	
—		—		68,210	1	
60,91	1	60,774	3	60,772	3	
55,48	4	55,330	6	55,330	6	
—		—		49,371	1	
—		—		42,781	1	
—		—		34,248	1	
—		—		26,333	1	
—		—		15,434	1	
5197,40	1	5197,228	2	5197,229	3	
96,76	3	96,603	5	96,603	5	
—		—		85,075	1	
—		—		83,625	1	

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
—		—		5180,298	1	
—		—		77,077	1	
5151,10	2	5150,937	2	—		
49,29	1	49,255	1	—		
18,10	2	17,944	3	17,935	3	
05,71	1	—		05,547	1	
—		—		5091,018	1	
5086,95	1	5086,775	1	86,880	1	
74,92	1	74,806	2	74,805	3	
42,77	1	—		42,595	1	
30,81	1	30,643	1	30,645	1	
29,99	1	29,818	1	29,814	1	
—		—		22,046	1	
17,77	1	—		17,616	2	
10,50	1	10,366	2	10,366	2	
05,03	2	04,910	3	04,905	3	
4985,90	1	4985,777	2	4985,762	4	
74,59	1 u	74,349	1	74,367	1	
66,03	3	65,976	3	65,856	6	Viell. Druckf. bei Kilby
—		—		52,400	1	
52,08	1	—		—		
42,56	1	—		42,399	2	
—		—		17,480	1	
07,95	1	—		07,878	1	
00,96	1	—		00,719	1	

(Schluß Heft 8.)

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1915. Heft 8.

Das Bogenspektrum von Gold, gemessen nach den internationalen Normalen.

Von

Marie Quincke.

I. Einleitung.

Die beiden Hauptaufgaben, die sich der Spektroskopie stellen, sind durch die Entdeckungen von Kirchhoff und Bunsen und durch die neueren Untersuchungen über Veränderlichkeit und Gesetzmäßigkeiten der Spektren gegeben. Dadurch, daß die beiden genannten Forscher den Satz aufstellten: „Jedes Element hat ein ihm eigentümliches Spektrum", begründeten sie die Spektralanalyse, die als Hilfswissenschaft der Chemie Großes versprach. Tatsächlich hat sie auch Bedeutendes geleistet dadurch, daß es gelang, mit ihrer Hilfe außerirdische Elemente kennen zu lernen und auch neue Elemente auf der Erde nachzuweisen. Für die Erforschung der Konstitution der Sonne und anderer selbstleuchtender Himmelskörper, die den Hilfsmitteln des Chemikers nicht zugänglich sind, ist sie unentbehrlich; im übrigen werden in der Praxis fast ausschließlich rein chemische Methoden der Analyse verwendet.

Ein weit bedeutenderes Gebiet wurde aber der Spektroskopie erschlossen durch die Korrektur der Kirchhoff-Bunsenschen Anschauung durch Lokyer und andere Forscher, die zeigten, daß der angeführte Satz nur für bestimmte äußere Bedingungen, unter denen das Spektrum erzeugt wird, gilt. Bei verschiedenen Erzeugungsbedingungen kann ein und dasselbe Element verschiedene Spektra haben, und zwar ist ein Spektrum nach Lokyers Theorie bestimmt durch den Dissoziationszustand der Moleküle des betreffenden Elements. Die Veränderlichkeiten der Linien eines Spektrums bestehen hauptsächlich in Verschiebung, d. h. Änderung der Wellenlänge, Intensitätsänderung, Verbreiterung, Umkehrbarkeit und endlich Spaltung der Linien in mehrere Komponenten im magnetischen Feld. Es sind also durch verschiedene Spektren eines Elements

verschiedene Zustände seiner Moleküle charakterisiert, und andererseits gibt das Studium der Gesetzmäßigkeiten in den einzelnen Spektren Hinweise auf die Schwingungsmöglichkeiten der Atome eines Moleküls in einem bestimmten Zustand, die wieder bedingt sind durch die Masse der Atome und ihre elektrischen Ladungen. Daraus folgt die große Bedeutung, die die Spektroskopie für die Erforschung der Struktur der Moleküle haben wird. Zur Untersuchung der Veränderlichkeit und der Gesetzmäßigkeiten der Spektra ist es nun vor allem notwendig, die Wellenlängen unter bekannten Bedingungen genau zu messen und das Aussehen der Linien möglichst bestimmt zu beschreiben. Bis zum Jahre 1910 wurden der Wellenlängenmessung allgemein die von Rowland bestimmten Normalen zugrunde gelegt. Es stellte sich aber durch spätere genauere Messungen heraus, daß in Rowlands Bestimmungen ein periodischer Fehler untergelaufen war; und da außerdem von verschiedenen Forschern verschiedene der Rowlandschen Normalen benutzt waren, mußten große Differenzen zwischen mehreren Messungen eines Spektrums sich zeigen. Diese Unterschiede betrugen häufig mehrere Hundertstel einer Angströmeinheit oder sogar noch mehr.

Die experimentellen Hilfsmittel gestatteten aber eine bedeutend größere Genauigkeit. Daher setzte der Kongreß der „International Union for cooperation in Solar Research" 1910 neue „internationale" Normalen fest, die sich auf die absolute Messung der roten Cadmiumlinie 6438,4696 von Benoît, Fabry und Perot beziehen und danach interferometrisch als Normalen zweiter Ordnung bestimmt sind. Dadurch ist es gelungen, die Messungen soweit zu verbessern, daß bei scharfen Linien die Wellenlänge bis auf wenige Tausendstel einer Angströmeinheit gut zu bestimmen ist. Auf dem Kongreß der internationalen Union in Bonn im Sommer 1913 wurden folgende äußere Bedingungen für die Erzeugung des Eisenbogenspektrums zur Bestimmung neuer Normalen festgesetzt: Die Bogenlänge soll 6 mm betragen und nur 2 mm des mittleren Teiles zur Erzeugung des Spektrums benutzt werden; die Spannung sei 220 Volt; die Stromstärke für Wellenlängen über 4000 A.-E. 6 Ampere, für solche darunter 4 Ampere; der positive Pol soll über dem negativen sein. (In der vorliegenden Arbeit wurden, wie aus Abschnitt IIIa zu ersehen ist, im wesentlichen dieselben äußeren Bedingungen, wie die vom Kongreß festgesetzten sind, hergestellt.) Durch empirisch bestimmte Korrekturkurven von Kayser und

Exner-Haschek können die nach Rowlands Normalen bestimmten Wellenlängen annähernd auf internationale Normalen bezogen werden, aber die dadurch erreichte Genauigkeit ist für die meisten Zwecke nicht genügend. Es sind daher in den letzten Jahren im physikalischen Institut der Universität Bonn Messungen der Spektren verschiedener Elemente nach den neuen Normalen gemacht worden, denen sich die vorliegende Arbeit, die auf gütige Anregung des Herrn Geheimen Regierungsrats Professor Dr. Kayser unternommen wurde, anschließen soll.

II. Besprechung anderer Arbeiten über das Goldspektrum.

Die bis zum Jahre 1908 erschienenen Arbeiten über das Goldspektrum sind in Kaysers Handbuch, Band V, angeführt und behandelt. Ich brauche also darauf nicht näher einzugehen.

1909 veröffentlichten Eder und Valenta[6]) Messungen im sichtbaren Teil des Funkenspektrums nach Rowlands Normalen.

Aus dem Jahre 1910 gibt es zwei Arbeiten: Nagaoka und Takamine[7]) untersuchen den Zeemaneffekt bei Helium, Neon, Gold, Nickel und Quecksilber.

Die zweite Arbeit von 1910 ist von Baxandall[8]) und gibt eine Liste der enhanced lines vom Goldspektrum. Duffield[9]) behandelt 1911 das Verhalten der Goldlinien, während der Bogen unter verschiedenem Druck brennt. Es gelingt ihm, auf Grund der dadurch bekommenen Resultate, viele Linien des von ihm erhaltenen Teiles des Spektrums ($\lambda = 3500$ bis $\lambda = 4100$) in Gruppen anzuordnen. Der Verfasser benutzte Elektroden aus reinem Gold und fand bei Atmosphärendruck mehrere Linien, die bei den bisherigen Versuchen, bei denen Gold in Kohle verdampft wurde, nicht gefunden waren, da sie höchstwahrscheinlich durch die Banden der Kohle verdeckt wurden. Außerdem traten mehrere Linien bei höherem Druck erst auf, während andere nur bei geringerem erschienen. Die von Kayser und Runge angeführte Linie 4364,72 hat er nicht gefunden. Der Druck wurde variiert zwischen 5 und 200 Atm., steigend um je 5—10. Es fand sich, daß 1. die Intensität der Linien bei Druckänderung kaum variabel ist, 2. daß sich alle Linien bei vermehrtem Druck verbreitern; und zwar gibt es zwei Arten der Verbreiterung, symmetrische und unsymmetrische, wobei letztere meist nach dem roten Ende des Spektrums stattfindet. 3. Mit geringen Ausnahmen findet bei Drucksteigerung eine Verschiebung des Spektrums nach größeren Wellenlängen hin statt.

Um die Abhängigkeit dieser Verschiebung von der Wellenlänge zu finden, berechnet der Verfasser für alle Aufnahmen unter verschiedenem Druck die Verschiebung für 1 Atm. und nimmt das Mittel aus diesen Werten für die Drucke von 40—200 Atm. Es zeigt sich dabei, daß die Verschiebung d proportional der dritten Potenz der betr. Wellenlänge ist. Nach den für die einzelnen Linien sich ergebenden Werten der mittleren Verschiebung pro Atmosphäre teilt der Verfasser das Goldspektrum in drei Gruppen.

$$\text{Für Gruppe I: } \frac{d}{\lambda^3} = 653 \cdot 10^{-13},$$

$$\text{Für Gruppe II: } \frac{d}{\lambda^3} = 356 \cdot 10^{-13},$$

$$\text{Für Gruppe III: } \frac{d}{\lambda^3} = 195 \cdot 10^{-13}.$$

Außerdem haben die Glieder einer Gruppe noch andere gemeinsame Merkmale: Die aus I verbreitern sich am geringsten, und zwar nach Rot, die von II zeigen symmetrische Verbreiterung, die von III sind stark nach Rot verbreitert. Der Verfasser bildet danach noch Gruppe IV, in die er die Linien zusammenfaßt, die nach Violett verbreitert sind. Ich komme auf diese Gruppen in dem Abschnitt über Gesetzmäßigkeiten zurück. Es wären dann noch zwei Arbeiten aus dem Jahre 1912 zu erwähnen: Hartley und Moss[10]) arbeiten über Restlinien, d. h. die Linien, die zuerst auftreten bei Verbrauch eines Minimums von Material, bzw. einem Minimum von Entladungen.

Lehmann[11]) mißt das Goldspektrum im Ultraroten. Er wendet dabei das von Draper eingeführte Verfahren der Phosphorographie an, das die Eigenschaft der ultraroten Strahlen, die Phosphoreszenz auszulöschen (die schon früher durch Becquerel benutzt worden war), mit der photographischen Methode kombiniert. Er findet die Linien 7508,9; 9208,0 und 10982,3. Der Verfasser erwähnt, daß die Wellenlänge 7508,9 mit $\lambda = 5837{,}64$ der Kayserschen Messung die Schwingungsdifferenz des von Kayser bestimmten ultravioletten Paares, nämlich 3816, habe. Da er aber eine Fehlergrenze von mehreren A.-E. für seine Messungen in diesem Teil des Spektrums annimmt, so kann dieser Übereinstimmung in der Schwingungsdifferenz kein zu großer Wert beigelegt werden. Auf die Arbeit von E. Paulson[12]) aus dem Jahre 1914 komme ich in dem Abschnitt über Gesetzmäßigkeiten zurück.

III. Eigene Untersuchungen.

a) Anordnung und Ausführung der Versuche.

Zu meinen Untersuchungen stand mir das große Rowlandsche Konkavgitter des Bonner physikalischen Instituts zur Verfügung. Bei einem Krümmungsradius von etwa 6,5 m hat dieses Gitter 20000 Linien pro inch (1 inch = 2,54 cm). Die Aufstellung des Gitters ist die Abneysche, d. h. das Gitter und die Kassette für die photographischen Platten sind auf Betonblöcken montiert und durch eine Eisenschiene von der Länge des Krümmungsradius des Gitters verbunden. In der Mitte dieser Schiene befindet sich ein Zapfen, um den ein Balken von der Länge des halben Krümmungsradius drehbar ist. Das freie Ende dieses Balkens, auf dem der Spalt, durch den das zu untersuchende Licht auf das Gitter fällt, aufgestellt ist, kann auf einer entsprechend halbkreisförmig gebogenen Schiene beliebig verschoben werden. Durch Einstellung des Spaltes auf verschiedenen Stellen des Halbkreises wird in der Kassette jedesmal ein anderer Teil des Spektrums erzeugt. Die Dispersion des Gitters beträgt 1 A.-E. pro Millimeter in der 2. Ordnung. Da nun die Kassette eine Länge von 0,50 m hat, so können also bei jeder Spaltstellung 500 A.-E. des Spektrums photographiert werden. Die Aufnahmen wurden so gemacht, daß die Platten zweier aufeinanderfolgender Stellungen sich etwa zur Hälfte überdeckten. Bei jeder neuen Stellung des Spaltes mußte eine genaue Justierung vorgenommen werden. Sie besteht darin, einmal den Spalt in die richtige Entfernung vom Gitter zu bringen („Justierung auf Radius"), dann die Spaltöffnung genau parallel zu den Gitterfurchen einzustellen („Justierung auf Torsion"). Zu diesem Zweck sind am Spalt zwei Schrauben angebracht, die beide Regulierungen in den angegebenen Richtungen erlauben. Außerdem kann durch eine dritte und vierte Schraube Spaltweite und Spalthöhe reguliert werden. Die grobe Justierung auf Radius wurde mittels Lupe gemacht, indem in der Kassette beobachtet wurde, bei welcher Spaltstellung die Linien des Spektrums in der Ebene der Platte am schärfsten erschienen. Danach wurde durch photographische Aufnahmen geeigneter Eisenlinien die genauere Justierung auf Radius und Torsion vorgenommen. Um eine etwa vorhandene Torsion zu konstatieren, wurde mit einem passend gewählten Schieber die obere Hälfte der Platte abgeblendet, die untere stark belichtet, dann der Schieber herausgenommen und die ganze Platte kurz belichtet. Ist die Spalt-

stellung genau parallel den Gitterfurchen, so muß bei einer solchen Aufnahme, wegen des Astigmatismus des Gitters, in der Mitte des stark belichteten Teiles der Linie der schwächer belichtete als Spitze herauskommen. Ist dagegen der Spalt gegen die Gitterfurchen geneigt, so befindet sich die Spitze seitlich. Als Lichtquelle benutzte ich eine Bogenlampe mit Kohlestäben, deren Licht mittels einer Quarzlinse von 23 cm Brennweite auf den Spalt geworfen wurde. Die Linse war zwischen Lampe und Spalt in einer Entfernung von je 46 cm aufgestellt, so daß ein scharfes Bild des Lichtes auf den Spalt fiel. Nach einigen Versuchen fand ich es zweckmäßig, homogene Kohle von 15 mm Durchmesser zu nehmen, und die untere etwa 7 mm tief auszubohren. In das Loch füllte ich kleine Goldblättchen und konnte auf die Weise genügend Material für 30 bis 40 Minuten Belichtungszeit einfüllen, so daß das lästige Unterbrechen der Aufnahmen möglichst beschränkt war. Bei Unterlassung der Ausbohrung und alleiniger Benutzung des Kraters der positiven Kohle schmolz das Gold sofort in ein Kügelchen zusammen, das leicht aus der Kohle sprang. In der Gegend der stärksten Cyanbande, bei $\lambda = 3900$, wo die vom Metall erzeugten Linien leicht verdeckt werden durch die Bande, verwendete ich Kupferstäbe, die ich ebenfalls ausbohrte. Sie brannten viel langsamer ab als Kohle, brauchten daher nur flach gebohrt zu werden, was sich andererseits auch als notwendig erwies, da sonst das Kupfer leicht über dem eingeführten Metall zusammenschmilzt. Die Lampe wurde mit 120 Volt und 5—6 Ampere Strom des Bonner Instituts betrieben. Die Bogenlänge wurde auf etwa 6 mm gehalten, nur im äußersten Ultraviolett mußte sie, wegen des hier fehlenden Astigmatismus, länger genommen werden. Als Material benutzte ich Feingold, das mir von Herrn Geheimrat Kayser zur Verfügung gestellt wurde, und von Dix (Bonn) bezogen war.

Der größte Teil des Spektrums wurde in der 2. Ordnung photographiert, nämlich von $\lambda = 2500$ A.-E. bis $\lambda = 5200$ A.-E. Oberhalb und unterhalb dieser Werte wurden die Aufnahmen in der 1. Ordnung gemacht. Wegen der Übereinanderlagerung der Spektra verschiedener Ordnungen mußten die nicht benutzten Strahlen abgeblendet werden. Ich benutzte als Lichtfilter im Ultravioletten, bis etwa $\lambda = 3400$, Glas, für größere Wellenlängen Kaliumdichromat in verschiedenen Konzentrationen.

Als Platten verwendete ich Schleußners Gelatine-Emulsionsplatten von 50 cm Länge und 5,5 cm Breite, zwischen $\lambda = 4300$ und

$\lambda = 5300$ orthochromatische Lombergplatten, sog. Elochromplatten. Von $\lambda = 5300$ aufwärts versuchte ich Schleußners rotempfindliche Platten, die bis 6000 allenfalls genügten. Viel empfindlicher waren die gewöhnlichen Schleußnerplatten, die ich selbst sensibilisierte. Ich badete sie zu diesem Zweck 5 Minuten in folgender Lösung:

125 ccm Aqua destillata,
90—95 ccm Alkohol (97 %),
2,1 ccm Pinaverdol (1 Teil Pinaverdol : 2000 Teile Alkohol),
3 ccm Dizyanin (1 T. Diz. : 2000 T. Alkohol),
2,7 ccm Pinazyanol (1 T. Pinaz. : 1000 T. Alkohol),
8 ccm Ammoniak.

Darauf wurden die Platten 1 Minute in absolutem Alkohol gebadet und möglichst schnell mit einem Ventilator getrocknet ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde). Nach wenigen Tagen zeigten sich die so empfindlich gemachten Platten zum Gebrauch viel ungeeigneter, so daß ich sie möglichst an demselben Tag oder höchstens einen Tag nach der Sensibilisierung benutzte. Zum Entwickeln verwandte ich Hydrochinon, nachher Schleußners Eurodinentwickler, der sich wegen seiner intensiven Wirkung als besonders geeignet zeigte.

Die Aufnahmen wurden so gemacht, daß zuerst das Goldspektrum auf die ganze Platte entworfen wurde. Dann blendete ich durch den oben erwähnten Schieber ab und photographierte das Eisenbogenlicht auf der unteren Hälfte der Platte.

b) Messungen und Resultate.

Die Ausmessung der Platten erfolgte mittels der von Kayser entworfenen und von Wolz in Bonn ausgeführten Teilmaschine, die ausführlich in Kaysers Handbuch I. beschrieben ist. Ihre Schraube hat eine Ganghöhe von $^1/_3$ mm. Als Normalen benutzte ich die in der Einleitung erwähnten internationalen Eisennormalen und extrapolierte unterhalb der letzten, $\lambda = 2373$. Für jede Messung wurden vier Einstellungen auf das Fadenkreuz des Mikroskops für jede Linie gemacht und außerdem jede Linie durchweg viermal gemessen. Ich kontrollierte die Genauigkeit der Messungen durch die Übereinstimmung der auf verschiedenen Platten und in verschiedenen Ordnungen erhaltenen Werte. Bei scharfen Linien hatte ich in der zweiten Ordnung mit der ersten Übereinstimmungen, die höchstens um $^2/_{1000}$ A.-E., meistens aber weniger differierten, ebenso bei einigen Linien, die ich in der 2. und 3. Ordnung ge-

messen habe. Bei einigen Platten zeigte sich eine ziemlich konstante Differenz aller Messungen mit den andern Platten. Ich nehme an, daß das durch Verschiebung des Eisenbogenspektrums gegen das Goldspektrum[13]) entstanden ist und habe diese Messungen nicht verwertet. Als brauchbar verwendete ich nur solche Platten, die aufeinanderfolgend gute Übereinstimmung miteinander hatten und somit keine Verschiebung haben konnten. Zur weiteren Kontrolle der Genauigkeit habe ich die sehr reichlich vertretenen Verunreinigungen mitgemessen. Ihre Identifizierung nahm ich nach der „Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra“ in Kaysers Handbuch[4]) und nach den vollständigen Tabellen der viel vertretenen Verunreinigungen, wie Titan und Calcium, vor. Bei den Titanlinien fand ich gute Übereinstimmung mit den Messungen, die augenblicklich im Bonner Institut an dem Titanspektrum in I. A.-E. gemacht werden, die ich, soweit sie bis jetzt fertiggestellt sind, als Vergleich in der Tabelle mit anführe. Ebenso habe ich für die übrigen Verunreinigungen, falls sie in I. A.-E. gemessen sind, die Vergleichstabellen daneben gesetzt. Die Messungen des Goldspektrums von Kayser und Runge, sowie von Exner und Haschek sind nach Rowlands Normalen gemacht und differieren daher sehr mit meinen Messungen. Einige von Kayser und Runge angeführte Linien von der Intensität 1 oder 2 habe ich nicht erhalten. Dazu gehört die Linie 4364,72, die in dem Teil des Spektrums liegt, der von Duffield mit reinen Goldelektroden untersucht und auch von ihm nicht gefunden ist, sie gehört daher vermutlich einer Verunreinigung an. Dagegen habe ich die von Kayser und Runge, sowie von Exner und Haschek nicht angeführten, aber von Eder und Valenta im Funken und von Duffield im Bogen gemessenen Linien 2376, 3092, 3641, 3875, 3927, 4543 bekommen. Außerdem muß ich die bisher noch nicht beobachteten, in der Tabelle mit einem * versehenen Linien für solche des Goldspektrums halten.

Die Bestimmung der Intensitäten erfolgte nach der Skala von Kayser und Runge, d. h. 10 bedeutet die stärkste, 1 die schwächste Linie. Außerdem habe ich folgende Bezeichnungen für die Beschreibung der Linien:

u = unscharf. — u r = unscharf nach Rot.
U = sehr unscharf. — R = Umkehrlinie.
u v = unscharf nach Violett.

c) Tabellen.

Kayser und Runge (Rowland)		Exner und Haschek (Rowland)		Quincke (Intern.)	
—		—		* 6692,811	1 u
—		—		* 6634,22	1 U
—		6332,48	1 +	—	
6278,37	4	6278,40	4	6278,179	4
—		—		? Ca 6162,228	3
—		—		? Ca 6122,28	1 u
—		—		* 6101,654	2
5957,24	4	5957,25	1 +	5956,984	1 u
5863,17	4	5863,20	1 + br	5862,943	1 u
5837,64	6	5837,62	3	5837,396	4
5656,00	4	5655,95	1 +	5655,764	1
5230,47	4	5230,44	2	5230,306	1 u
5064,75	2	5064,79	2	5064,616	2 u
—		4811,81	3	4811,611	4 u
4792,79	6	4792,82	10	4792,601	8
—		4664,33	1 +	—	
—		—		* 4623,256	6 u v
—		4606,68	1	4607,351	4
—		—		4543,739	1
4488,46	4	4488,41	1	4488,256	4
4437,44	4	4437,46	1	4437,277	4
4364,72	1	—		—	
—		4315,32	1	4315,113	1
4241,99	2	4242,00	1	4241,817	2 u
4084,26	2	—		4084,139	1 u
4065,22	6	4065,24	3	4065,080	6
4041,07	2	4041,10	1	4040,947	2
—		—		3927,566	6 R
3909,54	2	3909,49	1	3909,394	2
—		—		* 3902,266	1
3898,04	4 u	—		3897,885	4
—		—		3875,081	1
—		—		* 3673,593	1 u
—		—		3641,934	3 R
3553,72	2	—		—	
3467,19	1 u	—		—	
—		—		* 3377,593	3
3320,32	4 r	3320,3	1 +	3320,139	2
3308,42	2	3308,44	1 +	3308,307	2
3265,18	2	—		—	
—		—		? Pd 3242,688	2
3230,73	4 u	—		3230,609	1 u
3204,81	4 u	—		3204,745	4 u
3194,82	4 u	—		3194,728	4 u
3181,90	1 u	—		3181,301	1 u
3122,88	6 R	3122,92	10	3122,781	8
3117,08	4 u	—		3117,011	4 u
—		—		3092,854	6 U
3038,25	1 u	—		3038,910	1 u
3033,38	6 U	—		3034,128	1
3029,32	6	3029,29	8	3029,219	8 u v
3024,67	2 U	—		3024,344	1 u
3014,32	2 u	-		—	
2975,73	1 u	—		—	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Kayser und Runge (Rowland)		Exner und Haschek (Rowland)		Quincke (Intern.)	
2973,67	2 U	—		2973,249	2 U
2970,55	2 u	—		2970,407	2
2963,89	4 u	—		2963,755	2
2962,12	1 U	—		2961,91	1 U
—		—		* 2943,643	1 u
2932,33	6 u	2932,30	1	2932,188	5
2913,63	4	—		2913,303	1 u
2905,98	6 u	2906,00	1	2905,901	6
2892,07	4 u	—		2891,958	4
2883,55	4	2883,56	1	2883,460	5
2748,35	4 R	2748,36	4	2748,257	6
2701,03	4	2700,96	2	2700,903	4
2694,40	1 u	—		2694,286	1 u
2688,86	4	2688,78	1	2688,721	4
2676,05	10 R	2676,02	15	2675,953	10 R
—		2641,60	2	2641,491	4
2590,19	4	2590,15	1	2590,052	4
2544,30	4	—		2544,196	4
2510,56	4	—		2510,505	4
2428,06	10 R	2428,00	5 R	2427,978	10 R
2387,85	4	2387,80	1	2387,754	5
—		—		2376,250	4
2364,69	4	—		2364,568	4
2352,75	4	2352,68	1	2352,653	6
2283,42	4	—		—	

Verunreinigungen.

Ag:	3280,68	4 U v			
Al:	3092,853	6 u	Ba:	4554,059	10 u v
	3092,710	10		4283,015	3
	3082,150	8 u		3322,961	1
B:	2497,740	8	C:	2478,582	9
	2496,787	8			

	Holtz (Intern.)[13]		Quincke (Intern.)	
Ca:	5857,494	10	5857,50	3 u
	4455,893	8 R	4455,89	6
	4435,682	8 R	4435,69	6
	4434,963	10 R	4434,97	8
	4302,528	10 R	4302,53	8
	4298,988	6	4298,989	1
	4289,365	8 R	4289,365	3
	3968,479	10 R	3968,482	6
	3933,674	10 R	3933,68	10 R
	2997,311	3	2997,32	4

Verunreinigungen (Fortsetzung).

Hasbach (Intern.)[14]			Quincke (Intern.)		
Cu:	4104,233	2		4104,235	2
	4075,592	3		4075,591	3
	4003,038	2		4003,039	2
	3273,967	10		3273,961	5 R
Ir:	6141,764	2	Pt:	3064,72	2
	3371,460	2	Ru:	3931,722	2 u v
Mg:	2852,131	10 R	Si:	2987,64	3
	2802,710	9		2881,592	10
	2795,53	10		2524,115	6
	2779,84	3		2519,211	4
Mn:	2794,82	6		2516,123	8
Nb:	3349,40	3		2514,325	6
Pb:	4057,83	6	Ti:	4305,917	3
Pd:	3634,69	2		4301,093	1
	3609,55	1		3989,774	1
	3481,16	1 u		3653,498	2 Uv
	3460,74	1			
	3421,228	1			
	3404,57	2			

Buchholz (Intern.)			Quincke (Intern.)		
Ti:	3387,834			3387,835	5
	3383,766			3383,765	5
	3380,284			3380,285	5
	3361,218			3361,216	3
	3354,638			3354,641	2
	3241,992			3241,988	2
	3239,046			3239,041	2
	3236,579			3236,579	2
	3234,523			3234,521	3
	3199,926			3199,926	1
	3186,463			3186,462	3 u
	3168,524			3168,525	2
	3162,573			3162,572	2
	3078,646			3078,649	3
	3075,224			3075,223	2
	3072,972			3072,971	2
V:	4111,794	3	V:	4051,353	1
	4105,176	1		3185,410	1
	4099,801	1	Zr:	4454,791	8 u v

IV. Gesetzmäßigkeiten.

Während es Kayser und Runge gelang, bei den Alkalien fast alle Linien der Spektren in drei gesetzmäßig gebaute Serien, die Hauptserie und zwei Nebenserien, einzuordnen, deren mathematischer Ausdruck die Formel $\frac{1}{\lambda} = A - Bn^{-2} - Cn^{-4}$ ist, zeig-

ten sich bei Kupfer und Silber größere Schwierigkeiten, die Serien zu finden. Bei diesen beiden Elementen[5]) wurde je ein Paar im Ultravioletten zur Hauptserie gerechnet und außerdem zwei Nebenserien von Linienpaaren mit konstanter Schwingungsdifferenz gefunden. Viele Linien konnten aber gar nicht in Serien untergebracht werden. Schon bei den Alkalien hatte sich gezeigt, daß mit wachsendem Atomgewicht die Serien schwieriger zu finden sind. Dieselbe Erfahrung wurde bei der Gruppe Kupfer, Silber, Gold gemacht. Im Goldspektrum wurden zwei Linienpaare gefunden mit annähernd gleicher Schwingungsdifferenz, von denen das im Ultravioletten gelegene den Paaren der Hauptserien bei Kupfer, resp. Silber, entsprechen könnte. Die ultravioletten Paare bestehen in den drei Spektren aus zwei starken, leicht umkehrbaren Linien. Während aber mit wachsendem Atomgewicht die Lage dieses Paares nach größeren Wellenlängen rückt, hat das vom Gold zu große Schwingungszahlen im Vergleich mit dem vom Kupfer, bzw. Silber. Nach meinen Messungen stellen sich die beiden Goldpaare folgendermaßen dar, wenn ihre Wellenlängen nach der Korrekturtabelle von Kayser[2]) auf das Vakuum reduziert und danach die Schwingungszahlen und ihre Differenzen berechnet werden:

λ	Korr.	λ_0	$\frac{1}{\lambda_0}$
6278,179	1,705	6279,884	15923,861
5064,616	1,386	5066,002	19739,431
2675,954	0,779	2676,733	37358,974
2427,978	0,723	2428,701	41174,273

Die Schwingungsdifferenzen sind also 3815,570 und 3815,299. Das ist aber eine zu schlechte Übereinstimmung für die Genauigkeit der Messungen, so daß den beiden Paaren wohl nicht die vermutete Bedeutung beigelegt werden kann.

Sowohl im Kupfer-, wie im Silberspektrum waren Linienpaare gefunden worden, die je aus zwei starken Linien mit einem schwächeren Begleiter bestanden, und bei denen der Begleiter mit der anderen Linie die konstante Schwingungsdifferenz lieferte. Analog meinte Rydberg beim Gold die Linien 5863,17; 5837,64; 4792,79 deuten zu können. Aber schon nach seinen Resultaten schien diese Vermutung wenig Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Nach meinen Messungen stellen sich die Werte für diese Linien folgendermaßen dar:

λ	Korr.	λ_0	$\frac{1}{\lambda_0}$
5862,943	1,597	5864,540	17051,635
5837,396	1,591	5838,987	17126,258
4792,601	1,315	4793,916	20859,773

Das gäbe also die Schwingungsdifferenzen 74,623 zwischen der 1. und 2. Linie, 3733,515 zwischen der 2. und 3. Linie, 3808,138 zwischen der 1. und 3. Linie. Diese Zahlen zeigen aber, daß die Linien nicht zu einem der oben genannten Paare in der gesuchten Beziehung stehen können.

In neuester Zeit hat Paulson [12]) mit einem von ihm hergestellten Modell die Spektra verschiedener Elemente auf konstante Schwingungsdifferenzen hin untersucht und danach vier neue Paare des Goldspektrums aufgestellt. Nach meinen Messungen stellen sich diese Paare folgendermaßen dar:

λ	Korr.	λ_0	$\frac{1}{\lambda_0}$
5230,306	1,429	5231,735	19114,117
5862,943	1,597	5864,540	17051,635
5064,616	1,386	5066,002	19739,431
5655,764	1,542	5657,306	17676,257
4065,080	1,126	4066,206	24592,949
4437,277	1,222	4438,499	22530,139
2748,257	0,797	2749,054	36376,149
2913,303	0,836	2914,139	34315,453

Die Schwingungsdifferenzen sind demnach 2062,482; 2063,174; 2062,810; 2060,696. Die schlechte Übereinstimmung dieser Werte zeigt, daß auch diese Linien keine Paare mit konstanter Schwingungsdifferenz bilden.

Nun kann aber nach der schon erwähnten Arbeit von Duffield ein Teil des Goldspektrums nach dem Verhalten der Linien verschiedenen Drucken gegenüber, in vier Gruppen geteilt werden. Ich habe die Schwingungsdifferenzen der Linien der einzelnen Gruppen, soweit ich sie gefunden habe, berechnet, aber keine identischen erhalten. Faßt man aber die drei Linien der zweiten Duffieldschen Gruppe mit der von ihm nicht mehr untersuchten Linie 6278 zusammen, so ergeben sich folgende Werte:

λ	Korr.	λ_0	$\frac{1}{\lambda_0}$
4065,980	1,126	4066,206	24592,949
4811,611	1,320	4812,931	20777,359
5064,616	1,386	5066,002	19739,431
6278,179	1,705	6279,884	15923,861

Die Schwingungsdifferenzen der beiden ersten und der beiden letzten Linien sind also 3815,590 und 3815,570. Vielleicht können die vier Linien als zwei Paare von Serien betrachtet werden.

Am Schluß möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Kayser, für die liebenswürdige Anregung und Förderung der Arbeit auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I.
2) Derselbe, Bd. II.
3) Derselbe, Bd. V.
4) Derselbe, Bd. VI.
5) H. Kayser und C. Runge, Über die Spektra der Elemente. Berliner Akademie, V. 1892.
6) J. M. Eder und E. Valenta. Wiener Berichte **118.** IIa. 1077—1100. 1909.
7) H. Nagaoka und T. Takamine. Tôkyô Sûgaku-Buturigakkwai Kizi. 2nd Ser. Vol. V. Nr. 5. 278—284. 1910.
8) F. E. Baxandall. Solar Physics Committee 1910.
9) W. G. Duffield, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A **211.** 33—73. 1911.
10) W. N. Hartley und H. W. Moss. Proceedings of the Royal Society o London. A **87.** 38—48. 1912.
11) H. Lehmann. Annalen der Physik. **39.** 53—79. 1912.
12) E. Paulson, Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren. Leipzig 1914
13) O. Holtz. Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 4. 1913.
14) K. Hasbach. Dissertation, Bonn 1914.

Messungen am Bogenspektrum des Mangan nach den internationalen Normalen.

Von

Hans Fuchs.

(Schluß).

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
4889,00	1 u	—		4888,833	1 u	
81,80	1	—		81,578	2	
62,20	2	4862,052	1	62,048	3	
54,99	1	54,805	1	54,807	2	
54,77	1	54,613	1	54,610	2	
44,51	2	44,312	3	44,309	2	
43,39	1	—		43,15	1 u	
40,39	1 u	—		40,142	1 u	
38,47	2 u	38,240	2	38,242	1	
27,08	1	26,901	2	26,894	2	
25,79	1	25,600	2	25,594	2	
23,71	30	23,521	10 r	23,522	10	Normale
18,50	1	—		18,321	1	
17,1	1 u	—		16,909	1 u	
15,3	1 u	—		15,109	1 u	
11,0	1 u	—		10,551	1	
08,91	1 u	—		08,727	1	
07,31	1	—		07,168	1	
4798,5	1 u	—		4798,356	1 u	
97,85	1 u	—		97,691	1 u	
96,90	1	—		96,704	1	
—		—		93,011	1	
83,62	30	4783,454	10 r	83,432	8	4783,434 (Burns)
79,30	1	—		79,139	1	
74,30	1	—		74,090	1	
71,88	1	—		71,668	1	
—		—		70,621	1	
66,63	8	66,414	6	66,426	5	4766,422 (Burns) 4766,421 (Hamm)
66,08	6	65,852	6	65,856	5	4765,863 (Burns) 4765,861 (Hamm)

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
4762,60	10	4762,375	8	4762,376	8	4762,373 (Burns) 4762,374 (Hamm)
61,73	6	61,521	6	61,527	5	4761,528 (Burns) 4761,524 (Hamm)
—		—		57,626	2	
54,24	30	54,046	10 r	54,048	10	Normale
—		—		43,848	1	
39,30	5	39,004	6	39,001	6	
30,50	1	—		30,355	1	
27,70	8	27,476	7	27,462	6	4727,464 (Burns)
14,54	1	—		—		
13,3	1 u	—		13,100	1	
12,20	1	—		—		
09,89	8	09,708	7	09,704	6	
01,31	3	01,150	3	01,158	5	
4697,09	1	—		4696,908	2	
71,89	3	4671,694	4	71,688	3	
—		—		69,340	1	
63,85	1	—		63,638	1	
59,01	1	—		58,779	2	
58,60	1	—		57,459	1	
56,40	1	—		56,238	1	
49,20	1 u	—		—		
45,20	1	—		45,033	1	
42,99	2	—		42,803	3	
42,50	1	—		—		
—		—		28,837	1	
27,92	1	—		27,754	2	
27,44	1	—		—		
26,69	4	26,552	5	26,546	5	
24,50	1 u	—		24,220	1	
—		—		09,932	1	
07,80	1 (Fe)	—		07,630	2	
—		—		07,323	1	
06,56	1	—		—		
05,52	3	05,378	5	05,367	3	
4599,14	1	—		4598,940	1	
96,60	1	—		96,383	1	
95,51	2	—		95,332	1	
94,28	1	—		94,110	2	
91,9	1 u	—		—		
91,7	1 u	—		—		
86,30	2	—		86,114	3	
85,10	1	—		84,918	1	
83,26	1	—		83,048	2	
82,95	1	—		82,804	2	
82,03	1	—		81,832	3	
79,83	2	—		79,677	2	
78,20	1	—		78,044	1	
77,43	1	—		77,282	1	
75,55	1	—		75,416	3	
74,67	1	—		74,523	1	
—		—		73,631	1	
72,91	1	—		72,747	1	
71,38	1	—		71,222	1	
65,9	1 u	—		65,77	1 u	
64,2	1 u	—		—		

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
4563,8	1 u	—		—		
62,9	1 u	—		—		
61,3	1 u	—		—		
60,70	1 u	—		4560,47	1	
53,5	1 u	—		—		
49,90	1	—		49,705	1	
48,71	3	4548,589	3	48,582	3	
47,53	1	—		—		
45,47	1 u	—		45,32	1	
44,59	2	44,427	2	44,414	2	
42,61	2	42,451	3	42,433	3	
41,43	1	—		—		
38,62	1	—		38,463	2	
34,61	1	—		34,473	2	
32,48	1	—		—		
29,95	1	—		29,796	1	
23,60	2	23,407	2	23,399	2	
21,1	1 u	—		—		
20,30	1 u	—		20,038	1	
14,85	1 u	—		14,684	1	
12,95	1 u	—		12,659	1	
11,40	1 u	—		11,236	1	
06,83	1	—		06,72	1	
04,02	2	—		04,464	2	
—		03,872	3	03,868	3	
03,50	1	—		—		
03,10	1	—		—		
02,40	8	02,218	6	02,223	6	4502,228 (Hamm) 4502,219 (Burns)
4499,09	8	4498,898	6	4498,897	6	4498,903 (Burns)
98,27	1	—		—		
97,80	1	—		97,715	1 u	
96,79	2	96,647	3	96,638	3	
91,81	2	91,645	3	91,652	3	
90,27	5	90,071	5	90,078	5	
79,54	2	79,400	3	79,399	3	
73,69	1	—		—		
72,98	8	72,800	6	72,793	6	
70,33	8	70,138	6	70,142	6	4470,141 (Burns) 4470,147 (Hamm)
64,88	8	64,680	6	64,679	6	4464,684 (Burns)
62,20	10	62,037	7 u	62,033	8	4462,032 (Hamm)
61,30	5	61,090	6	61,089	6	4461,096 (Burns)
60,59	3	60,389	4	60,376	4	
58,48	6	58,268	5	58,263	6	4458,268 (Burns)
57,76	5	57,555	5	57,553	6	4457,555 (Burns)
57,22	4	57,051	5	57,041	6	
56,02	5	55,820	5	55,820	5	4455,827 (Burns)
55,51	5	55,320	5	55,320	6	4455,320 (Burns)
55,20	5	55,012	5	55,019	6	
53,19	5	53,015	4	53,013	4	4453,011 (Burns)
52,68	1	52,535	2	52,525	2	
51,78	8	51,584	6	51,578	8	4451,592 (Burns)
49,61	1	—		49,369	2	
47,30	2	47,160	4 u	47,155	3	
45,05	1	—		—		

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
4436,52	8	4436,351	5	4436,358	6	4436,357 (Burns) 4436,356 (Hamm)
36,23	2	36,051	2	36,04	2 u	
34,40	1	—		34,139	2	
33,90	1 (Fe)	—		33,688	1	
—		—		31,918	1	
19,93	3	19,774	3	19,769	3	
15,04	10	14,880	6	14,887	6	
12,04	3	11,875	3	11,874	3	
10,66	2	—		10,493	2	
08,24	2	08,084	2	08,081	2	
—		—		4395,226	1	
4393,58	1 u	—		—		
89,91	2	—		89,746	2	
88,24	2	—		88,081	2	
—		—		83,063	3	
82,82	2	82,639	3	82,632	3	
81,87	2	81,701	3	81,695	3	
81,45	1 u	—		—		
77,37	1	—		77,148	1	
75,11	3	74,939	3	74,944	4	
71,07	1	—		70,880	1	
69,05	1	—		68,875	1	
59,90	2	—		59,805	2	
—		—		59,628	1	
56,76	1	—		56,615	1	
56,30	1	—		—		
—		—		47,522	1	
39,01	1	—		38,827	2	
38,40	1	—		38,138	1	
37,55	2	—		37,425	4	
36,07	1	—		35,885	1	
29,60	1	—		29,428	1	
28,80	1	—		28,676	1	
28,12	1	—		27,961	1	
26,34	1	—		26,178	1	
23,57	1	23,403	1	23,406	2	
21,31	1	—		21,170	2	
20,50	1	—		20,298	1	
14,60	1	—		14,706	1	
12,71	4	12,546	4	12,550	3	
05,82	1	—		05,664	2	
—		—		02,527	2	
01,2	1 u	—		01,060	1	
00,35	2	00,203	2	00,198	2	
—		—		4290,110	2	
—		—		87,755	1	
4284,25	2	4284,084	5	84,084	4	
81,30	3	81,097	5	81,097	6 r	4281,096 (Burns) 4281,099 (Hamm)
78,82	1	78,682	2	78,677	2	
—		—		68,050	1	
66,10	3	65,920	5	65,920	6 r	4265,918 (Burns)
61,48	1	61,298	3	61,294	3	
—		—		59,329	2	
57,83	3	57,653	5	57,659	6	4257,666 (Hamm)
39,90	3	39,723	6	39,729	6	4239,728 (Burns)

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
—		4235,306	6	4235,300	6	4235,289 (Burns)
4235,41	10	35,125	6	35,147	6	4235,141 (Hamm)
—		—		26,728	3	
20,79	1	20,613	3	20,609	3	
15,13	1	—		—		
11,90	1	11,750	3	—		
01,90	1	01,780	3	01,767	3	
4190,16	2	4189,992	4	4189,989	4	
76,73	2	76,594	4	76,597	4	
57,12	1	57,003	3	57,007	3	
55,65	1	55,497	2	55,505	2	
48,96	2	48,794	3	48,800	3	
47,71	2	47,530	3	47,534	3	
41,25	2	41,060	3	41,069	3	
—		—		40,185	2	
37,45	1	37,275	3	37,266	3	
35,20	2	35,033	4	35,041	4	
34,78	1	34,618	2	34,621	1	
31,62	1 u	31,560	1	31,438	1	Viell. Druckf. bei Kilby
31,30	2	31,130	6	31,121	4	
23,71	1	23,548	1	23,541	1	
23,49	1	23,296	1	23,280	1	
22,96	1	22,770	2	22,766	1	
22,58	1	22,250	2	22,228	1	
14,54	1	14,408	2	14,386	1	
14,04	1	—		13,874	2	
13,41	1	13,260	3	13,236	3	
11,02	1	10,917	6	10,899	2	
08,00	1	07,880	2	07,868	2	
05,51	2	05,370	3	05,372	3	
03,64	1	03,550	3	03,546	3	
03,14	1	03,460	1	03,463	1	
—		02,970	2	02,968	2	
—		—		4099,149	1	
—		—		96,893	1	
4095,41	1	4095,245	2	95,254	2	
95,24	1	95,040	1	95,051	2	
92,55	1	92,348	2	92,396	2	
90,76	1	—		90,614	1	
90,11	2	89,932	3	89,940	2	
83,82	3	83,620	8	83,639	6	4083,638 (Burns)
83,37	1 u	—		83,220	2	
83,11	4	82,922	8	82,947	6	4082,947 (Burns)
79,61	3	79,430	7	79,428	6	4079,424 (Burns)
79,38	3	79,204	7	79,245	6	
75,40	1	75,251	2	75,257	1	
70,48	4	70,265	3	70,280	2	
68,17	2	67,998	3	68,014	2	
66,89	1	66,221	2	66,233	3	
65,22	2	65,049	3	65,085	2	
63,70	5	63,553	7	63,533	2	
61,90	4	61,741	5	61,744	2	
59,54	3	59,375	4	59,399	2	
59,09	4	58,917	5	58,936	2	4058,937 (Burns)
58,10	3	57,948	4	57,959	3	
55,70	4	55,545	10	55,553	8	4055,555 (Burns)
55,36	1	55,205	2	55,222	1	

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
4052,61	2	4052,461	2	4052,476	2	
51,90	1	51,726	2	51,735	1	
49,56	1	49,445	2	49,423	1	
49,10	2	49,012	2	48,999	2	
48,90	8	48,734	11	48,760	4	4048,758 (Burns)
45,31	3	45,208	4	45,210	4	
—		—		45,130	2	
41,53	20	41,343	12	41,366	8R	4041,366 (Burns)
38,86	2	—		38,733	2	
37,68	1	37,556	3	37,562	1	
36,69	1	—		36,565	1	
36,37	1	—		36,246	1	
35,88	5	35,724	5	35,730	5R	4035,729 (Burns)
34,62	50R	34,477	18r	34,489	8R	4034,489 (Burns)
33,72	3	—		33,630	3R	
33,21	100R	33,057	18r	33,074	8R	4033,072 (Burns)
31,95	2	31,797	18r	31,795	4	
30,92	100R	—		30,760	6R	4030,759 (Burns)
28,74	1	28,601	2	28,596	1	
26,58	3	26,226	3	26,438	4	Viell. Druckf. bei Kilby
—		—		22,592	1	
20,22	1	20,083	3	20,088	2	
18,28	10	18,093	8	18,108	8	
16,80	1	—		16,668	1	
12,05	1 u	—		11,907	1	
11,68	1	11,534	2	11,537	2	
08,16	1	08,030	2	08,023	3	
—		—		07,046	1	
03,44	1 u	03,259	2	03,264	2	
02,31	1	—		02,164	1	
02,07	1	—		01,915	1	
01,34	1	01,190	1	01,190	2	
3997,36	1 u	—		3997,214	1	
92,65	1	3992,488	2	92,494	1	
91,85	1	91,602	1	91,602	1	
90,14	1	—		89,962	1	
89,97	1	—		—		
88,85	1 u	88,677	1	88,672	2	
87,63	1	87,469	3	87,464	2	
87,26	2	87,097	3	87,102	2	
86,98	2	—		86,833	1	
85,40	2	85,238	3	85,244	4	3985,235 (Hamm)
84,34	1	84,177	2	84,178	1	
83,06	1	82,903	1	82,910	2	
82,73	2	82,572	2	82,585	2	
82,32	1	82,170	1	82,171	1	
81,05	1 u	80,883	1	—		
80,33	1 u	80,156	1	80,149	1	
77,25	1	77,081	2	77,078	1	
76,05	1	75,883	2	75,883	2	
—		—		68,471	1	
—		—		63,507	1	
—		—		61,534	1	
53,00	2	52,844	2	52,845	2	
52,12	1	—		51,974	1	
43,05	2 u	42,974	2	42,878	2	Viell. Druckf. bei Kilby
—		—		37,764	1	

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
3936,91	1	3936,757	2	3936,764	2	
—		—		33,663	1	
—		—		31,512	1	
29,79	1	29,654	3	29,649	3	
29,41	1 u	29,252	2	29,241	3	
26,63	3	26,470	4	26,470	3	
24,23	2	24,070	3	24,074	2	
23,48	1	23,339	2	23,325	2	
23,03	2 u	—		22,919	2	
22,85	2 u	22,682	3	22,679	2	
21,94	2 u	21,766	3	21,767	3	
18,46	2	18,312	3	18,314	3	
16,73	1 u	16,628	2	16,60	2 u	
—		—		12,74	1	
11,56	1	11,424	2	11,41	2	
11,30	1	11,130	3	11,121	3	
—		—		08,152	1	
05,09	1	04,960	2	04,955	2	
04,45	1	04,318	1	04,316	1	
3899,46	1	—		3899,324	3	
98,49	1	3898,362	3	98,355	3	
96,47	1	96,347	2	96,328	2	
94,84	1	—		94,705	2	
92,75	1	—		92,614	1	
89,57	1	89,448	3	89,443	3	
—		73,373	3	—		
73,34	1	72,956	3	72,960	3	
72,27	1 u	72,046		72,050	3	
65,79	1	—		—		
64,26	1	64,107	3	—		
56,65	1	56,663	3	56,533	3	Viell. Druckf. bei Kilby
53,60	1	53,487	3	53,489	3	
52,57	1 u	52,403	3	52,397	3	
44,12	3	43,979	3	43,985	6	
—		41,721	4	—		
41,23	5	—		41,081	4	
39,90	4	39,776	4	39,777	4	
38,41	1	38,329	4	—		
36,61	1	36,508	4	36,515	4	
34,50	8	34,361	6	34,363	6 R	
34,01	4	33,836	6	33,864	6	
32,45	1 u	32,435	3	32,440	3	
29,80	3	—		29,674	3	
—		24,772	3	—		
24,03	4	23,882	4	23,896	4	3823,883 (Hamm)
23,64	5	23,510	4	23,515	4 R	3823,514 (Burns) 3823,505 (Hamm)
16,90	3	16,738	2	16,746	2	
10,84	2	10,687	2	10,685	3	
09,75	5	09,591	5	09,599	6	
—		—		09,485	1	
09,30	1	09,119	2	—		
08,65	1	—		08,736	1	
07,33	1	—		—		
06,90	10	—		—		
—		06,860	7	06,866	6	
—		06,709	3	06,724	3	

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
3802,05	2	3801,909	2	3801,906	2	
3800,70	2	00,551	2	00,555	2	
3799,40	2	3799,256	2	3799,256	2	
98,40	1	98,262	2	—		
90,38	3	—		90,215	3	
85,59	1	—		—		
76,67	1	—		76,537	1	
74,82	1 u	—		—		
68,30	1	68,261	3	68,272	3	
67,83	1	67,686	2	67,686	2	
63,50	1	63,376	2	63,376	2	
—		—		58,232	2	
56,77	1	56,631	2	56,638	2	
50,90	2	50,758	2	50,764	2	
46,77	1	46,613	3	46,618	1	
41,19	1 Ti?	—		41,031	1	
—		—		39,560	1	
32,05	2	31,925	3	31,935	3	
—		—		28,90	1	
—		—		28,674	1	
—		—		26,928	1	
19,06	2	18,926	4	18,927	3	
—		—		13,82	1	
—		—		12,891	1	
—		—		11,343	1	
06,81	1 u	—		06,659	1	
06,23	2	06,074	4	06,074	3	
01,88	2	01,733	3	01,729	3	
00,47	1 u	00,302	1	00,296	1	
—		—		00,148	2	
3696,70	2	3696,588	4	3696,56	4	
94,27	1	—		94,111	1	
93,83	2	93,668	4	93,667	4	
92,96	1	91,815	1	92,815	1	
85,36	1 u	—		85,557	1	
85,01	1 u	—		85,214	1	
84,67	1 u	84,866	1	84,868	2	
—		—		84,525	1	
—		—		83,473	1	
82,23	1	82,091	2	82,081	2	
80,26	1	80,147	1	80,139	1	
77,13	1	76,950	3	76,952	2	
—		—		75,663	1	
70,67	2	70,518	3	70,505	3	
70,00	1	69,839	1	69,832	2	
69,55	1 u	—		69,389	1	
—		—		64,624	1	
60,58	2	60,405	3	60,401	3	
58,68	2	—		58,508	1	
58,07	1	—		57,901	2	
—		—		42,662	1	
41,56	1	—		41,404	1 u	
40,24	1	—		40,088	1	
—		—		37,853	1	
35,82	1	—		35,699	2	
29,89	3	29,740	4	29,739	4	
23,96	4	23,794	5	23,790	4	3623,794 (Burns)

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
3619,42	4	3619,407	6	3619,399	4	
15,53	1	—		15,363	1	
—		—		12,093	1	
10,49	5	10,298	6	10,296	6	
08,66	5	08,532	6	08,484	6	
07,69	5	07,530	6	07,519	8	3607,521 (Hamm)
05,84	4	—		05,68	1	
04,83	1	—		04,671	1	
01,94	1	—		01,773	1	
01,43	1	01,279	1	01,264	2	
3595,29	4	3595,109	5	3595,112	3	
91,95	1	—		91,808	1	
86,69	5	86,536	5	86,540	5	
85,46	1 u	—		—		
83,79	1	83,692	2	83,670	2	
82,54	1	—		82,431	1	
80,3	1 u	80,120	1	—		
79,74	1	79,656	2	79,637	2	
77,99	10	77,865	7	77,880	6 R	
70,17	4	70,061	4	70,101	4 R	
69,95	10 R	69,796	8	69,799	8 R	
69,61	15 R	69,485	5	69,495	6 R	
59,93	1	—		—		
52,90	1	52,737	2	—		
48,33	3	48,187	4	48,186	4 R	
48,18	10 R	48,025	4	48,022	4 R	3548,024 (Burns) 3548,020 (Hamm)
47,91	10 R	47,790.	5	47,792	5 R	3547,793 (Hamm)
38,13	1	—		37,882	2	
35,40	1	—		35,303	2	
32,20	R	32,128	5	32,109	5 R	
—		32,002	5	31,999	5 R	
31,94	3	31,839	4	31,838	4 R	
24,70	1	24,548		24,535	1	
11,97	1	—		11,832	1	
—		—		02,289	1	
—		—		00,853	1	
3497,66	1	3497,526	3	3497,540	2	
96,96	1	—		96,815	1	
95,99	1	95,845	5	95,840	5	
—		—		92,961	1	
88,80	2	88,678	4	88,688	4	
88,43	1	—		—		
83,22	2	82,924	4	82,918	4	
—		—		75,770	2	
74,27	1	74,136	4	74,139	4	
74,20	1	74,064	4	74,05	2	
70,16	1	—		70,017	1	
—		—		69,010	1	
65,34	1	—		65,203	1	
63,79	1	—		63,659	1	
62,88	1	—		62,776	1	
60,45	2	60,330	5 R	60,332	3	
55,10	1 u	—		55,051	1	
—		—		51,482	1	
50,73	1	50,614	2	50,611	2	
—		—		45,817	1	

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
3442,13	2	3441,998	5	3441,999	5	3441,995 (Burns)
39,13	1	—		40,049	1	
—		38,978	3	38,981	3	
—		38,570	3	38,551	1	
—		—		35,230	1	
33,70	1	33,570	3	33,563	3	
20,95	1	—		20,801	1	
—		19,801	1	—		
08,09	1	07,982	1	07,967	1	
—		—		3371,458	1	
3366,40	1 u	3366,226	2	66,209	2	
—		—		61,215	1	
—		—		55,487	1	
54,79	1	54,652	1	54,635	1	
51,82	1	51,665	2	51,662	1 u	
51,75	1	—		51,427	1	
—		—		50,415	1 u	
—		—		49,406	1	
45,47	1	45,354	3	45,354	1	
43,85	1	43,729	3	43,728	2	
30,80	2	30,666	4	30,676	4	
20,82	2	20,693	4	20,698	4	
17,47	3 u	17,304	4	17,308	6 u	
16,61	1 u	16,452	1	16,48	3 u	
16,47	1 u	16,328	3	16,324	3	
15,07	2 u	14,898	3	14.904	3	
14,59	2 u	14,419	2	14,424	4 u	
13,70	2	13,514	3	13,514	4	
13,41	2 u	13,199	3	13,223	4	
12,05	2	11,906	3	11,925	5	
08,91	1	08,785	3	08,791	3	
07,12	1	07,008	3	07,006	2	
05,06	1 u	04,898	2	04,91	2 u	
03,40	2	03,277	3	03,283	3	
01,10	1	00,956	2	00,950	2	
3298,35	2	3298,220	3	3298,222	3	
97,01	2	96,872	3	96,884	3	
96,16	1	96,027	2	96,029	2	
96,00	1	95,836	2	95,841	1	
91,10	1	90,979	2	90,972	2	
80,90	2	80,744	5	—		
—		80,640	1	—		
78,65	2	78,544	3	78,553	3	
—		—		78,070	2	
73,15	1	73,010	3	73,015	2	
70,49	1	70,347	3	70,353	3	
68,83	1	68,703	3	68,723	3	
67,90	1	67,794	3	67,794	3	
64,83	3	64,692	4	64,713	4	
60,40	3	60,212	4	60,237	4	
58,52	3	58,410	4	58,417	4	3258,423 (Burns)
56,25	3	56,140	5	56,141	4	3256,142 (Burns)
54,14	2	—		54,040	2	
53,09	3	52,937	5	52,954	4	
51,27	2	51,117	4	51,139	3	
48,64	3	48,508	4	48,521	4	3248,520 (Burns)
47,80	1	—		47,545	2	

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
3243,93	3	3243,778	5	3243,784	4	3243,788 (Burns)
—		—		40,897	1	
40,75	2	40,604	4	40,624	3	
40,53	2	40,373	4	40,408	3	
—		—		39,013	1	
38,81	1	—		38,753	1	
37,4	2 u	—		—		
—		37,372	6	37,399	6	
36,90	2	36,762	6	36,787	6	3236,785 (Burns)
35,1	2 u	—		—		
34,0	2 u	—		33,950	2	
30,81	2	30,700	5	30,725	3	3230,726 (Burns)
—		—		29,710	1	
28,20	3 u	28,071	7	28,099	5	3228,099 (Burns)
26,15	2	26,015	3	26,043	2	
24,90	2	24,745	4	24,769	4	
23,37	1 u	23,228	2	23,220	2	
17,04	1	16,928	3	16,954	3	
12,98	2	12,862	5	12,897	6	
07,00	2	06,894	3	06,915	3	
03,82	1	03,736	2	03,742	2	
02,66	1	02,539	2	02,541	2	
01,24	1	01,121	2	01,123	2	
00,06	1	3199,927	2	3199,930	1	
3190,12	1	89,957	1	89,968	2	
78,61	3	78,495	6	78,508	8 u	
77,16	1 u	77,053	1	77,052	2	
—		—		75,715	2	
—		—		74,658	1	
61,19	3	61,053	5	61,055	4	
—		—		60,151	1	
60,04	1	59,946	2	59,950	2	
58,85	1	58,731	1	58,734	1	
—		—		55,782	1	
—		—		48,857	1	
3148,36	3	48,188	5	48,192	4	
—		—		46,325	1	
42,80	1	42,674	3	42,676	2	
—		—		41,827	1	
—		—		38,226	1	
—		—		38,044	1	
37,07	1	36,960	2	36,961	1	
—		—		35,190	1	
—		—		34,918	1	
32,96	1 u	32,805	2	32,798	2	
32,45	1 u	32,296	2	32,292	2	
—		—		30,635	1	
—		—		29,976	1	
—		—		28,323	1	
26,94	1 u	26,858	1	26,845	1	
25,13	1 u	25,023	1	25,033	1	
23,00	1	22,886	1	22,885	1	
20,54	1	20,342	2	20,344	2	
—		—		18,121	1	
—		—		15,958	1	
15,60	1	15,473	3	15,473	2	
—		—		14,125	1	

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
3113,95	1	3113,808	2	3113,795	1	
13,25	1	13,037	1	12,239	1	
—		—		11,565	1	
10,86	1	10,686	3	10,688	3	
—		—		09,137	1	
08,75	1 u	—		08,775	1	
—		—		08,638	1	
07,90	1	—		07,782	1	
—		—		06,756	1	
—		—		03,090	1	
01,67	1	—		01,552	1	
00,43	1	—		00,303	2	
3097,18	2	3097,052	4	3097,048	3	
—		—		96,396	1	
82,86	1	—		82,712	1	
81,52	3	81,331	4	81,347	4	
79,80	3	79,642	5	79,638	5	
—		—		78,107	1	
—		—		75,891	1	
73,33	4	73,149	5	73,144	4	
—		70,306	5	70,29	4	
70,46	4	66,034	5	66,035	4	
62,30	4	62,131	5	62,132	4	
—		—		56,99	1	
—		—		56,475	2	
54,53	4	54,389	6	54,386	4	
—		—		51,425	1	
48,95	1	—		48,870	2	
47,14	2	47,040	3	47,043	3	
—		—		46,58	3	
45,90	2	45,815	2	45,814	2	
45,70	2	45,589	3	45,598	3	
44,69	5 R	44,592	6	44,573	4	
43,90	1	43,773	3	43,770	3	
43,46	2	43,348	3	43,360	3	
43,25	1	43,146	2	43,147	2	
42,87	1	—		42,910	1	
—		—		42,735	2	
41,35	1	41,231	2	41,228	2	
40,76	2	40,601	3	40,613	3	
—		—		38,616	1	
—		—		38,504	1	
—		—		35,365	2	
—		—		33,557	1	
—		—		31,064	1	
—		—		29,69	1	
22,90	2	22,754	3	22,753	3	
16,60	1	16,462	3	16,460	3	
14,82	1	—		14,671	1	
—		—		12,863	1	
11,52	1	11,378	2	11,376	2	
11,30	1	11,171	2	11,170	2	
08,35	1 u	—		08,27	1 u	
07,80	1	07,657	2	07,662	2	
02,72	1 u	02,492	1	02,489	1	
—		—		2996,473	1	
—		—		92,113	1	

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
2986,14	1	—		2986,009	1	
—		—		79,998	1	
78,68	1	2978,582	2	78,577	2	
—		—		78,113	1	
—		—		77,306	1	
—		—		74,105	1	
—		—		70,960	1	
64,25	1	—		—		
63,75	1	63,615	2	63,612	3	
—		—		63,252	1	
57,07	1	—		56,978	1	
—		—		56,107	1	
53,15	1	53,031	1	53,015	2	
—		—		51,170	1	
49,31	3	49,224	8	49,207	6	
—		—		46,264	1	
44,53	1	44,410	1	44,447	1	
42,85	1	—		42,752	1	
—		41,755	1	—		
41,80	1	41,694	1	41,669	1	
41,15	2	41,047	1	41,050	3	
40,50	8	{ 40,512	6	} 40,397	6 U	
		{ 40,330	2			
40,01	1	—		39,912	2	
39,40	3	39,314	7	39,315	6	2939,307 (Burns)
38,00	2 u	—		37,908	2	
36,25	1	—		36,165	1	
35,75	1	35,663	2	35,656	1	
34,13	2	34,042	3	34,032	2	
—		—		33,444	3	{ 2933,052 (Burns)
33,19	3	33,068	7	33,066	6	{ 2933,066 (Hamm
30,35	2	30,163	2	30,257	2	
28,79	2	28,699	3	28,687	2	
25,67	8	25,597	8	25,59	6 U	
—		—		24,633	1	
24,55	1	24,450	1	24,439	1	
23,85	1 u	23,728	1	23,726	1	
23,35	1 u	—		23,150	1	
20,60	1	20,480	1	20,478	1	
19,23	1	—		19,128	1	
14,71	8	14,618	9	14,62	8 U	
13,97	1	—		13,810	1	
—		—		10,244	1	
08,99	1	08,886	1	08,883	1	
08,10	1	08,004	1	08,001	1	
07,32	2	07,236	3	07,221	4	
06,50	1	—		06,376	1	
02,34	1	—		02,403	2	
—		02,212	2	02,214	3	
00,66	1	00,565	1	00,556	3	
—		—		00,155	1	
2898,10	1	2898,006	2	2897,997	3	
97,92	1	97,810	2	97,805	3	
—		—		97,431	1	
—		—		97,043	1	
95,29	1	—		95,191	1	
94,72	1	—		—		

Exner u. Haschek		Kilby		Fuchs		Bemerkungen
2892,77	I	2892,672	2	2892,666	3	
92,57	I u	—		92,497	2	
—		92,408	2	92,396	2	
89,69	I	89,622 89,550	I 2	89,575	3	
86,77	I	86,688	I	86,682	2	
83,01	I	82,916	I	82,908	3	
79,60	I	79,480	I	79,497	I	
72,68	2	72,594	2	72,590	2	
—		—		70,097	2	
68,99	I	—		68,880	I	
—		—		63,264	I	
58,85	2	58,670	2	58,662	3	
—		—		54,813	I	
42,24	I u	—		42,094	2 u	
—		—		39,999	I	
37,00	I u	—		36,904	I	
36,43	I	36,328	2	36,313	3	
—		—		33,056	I u	
—		—		32,191	I	
30,92	2	30,807	3	30,791	4	Diese Linie bildet das Intensitätsmaximum eines Wisches, der von 2822,5 bis 2828,0 reicht.
28,87	I	28,806	2	28,76	2 u	
26,8	2 u	—		26,71	2 U	
23,40	I	—		23,260	2 u	
22,68	2	22,561	3	22,544	3	
21,58	2	21,571	2	21,446	3	
19,83	I	—		19,724	I	
19,46	I	—		19,369	I	
19,00	2	18,844	I	18,915	2	
18,85	2	18,790	3	18,764	2	
18,09	3	17,986	3	17,960	3	
2817,77	I	—		17,662	2	
—		—		17,350	2	
17,26	I	17,198	2	17,164	2	
15,71	I	15,618	2	15,592	2	
15,13	I	14,935	2	15,009	2	
—		—		14,454	I	
14,09	2	13,997	2	13,972	2	
13,60	2	13,488	3	13,464	4	
12,99	2	12,845	3	12,847	3	2812,848 (Hamm.)
11,48	I u	—		11,331	I	
09,20	2			09,103	2	
08,49	I	—		08,375	2	
08,12	2	—		08,012	I	
06,92	I	—		06,790	2	
06,25	2	—		06,130	2	
05,04	I	—		04,917	2	
04,45	2	—		04,35	2	
04,24	2	—		04,089	2	
03,74	2	—		03,616	2	
02,90	2	—		02,793	2	
—		—		02,647	2	
02,53	2	—		02,415	I	
02,29	I	—		02,164	I	
01,20	50 R	—		01,076	6 R	2801,082 (Burns) 2801,079 (Hamm.)
2799,99	2	—		2799,837	2	

Exner u. Haschek		Kilby	Fuchs		Bemerkungen
2798,37	50R	—	2798,273	6R	2798,274 (Hamm) 2798,268 (Burns)
97,19	1	—	97,085	1	
97,05	1	—	96,937		
95,62	2	—	95,525	2	
94,92	50R	—	94,822	6R	2794,819 (Burns) 2794,824 (Hamm)
—		—	94,234	1	
—		—	93,237	1	
—		—	91,723	1	
—		—	91,586	1	
91,23	2	—	91,085	1	
—		—	90,922	2	
90,47	2	—	90,354	1	
89,85	1	—	89,723	2	
89,46	2	—	89,279	2	
89,30	2	—	89,183	1	
88,78	1	—	88,672	1	
87,94	1	—	87,81	1	
86,35	1	—	86,229	1	
83,21	1	—	83,078	1	
82,85	2	—	82,725	2	
80,14	2	—	79,999	2	
78,68	2	—	78,554	2	
77,57	1	—	77,465	1	
76,25	2	—	76,223	2	
73,80	1	—	73,663	1	
—		—	73,022	2	
71,55	2	—	71,432	1	
67,58	1	—	67,485	1	
64,00	1	—	63,88	1	
63,76	1	—	63,665	1	
—		—	61,359	1	
61,03	3	—	60,924	1	
59,08	1	—	58,952	1	
—		—	55,652	1	
54,00	1 u	—	53,868	1	
52,40	1	—	52,30	1	
—		—	49,201	1	
47,86	1	—	47,798	1	
45,64	1	—	45,553	1	
44,39	1	—	44,278	1	
43,50	1 u	—	43,463	1 u	
42,83	1	—	42,746	1	
—		—	40,569	1	
38,95	1	—	38,872	1	
34,83	1	—	34,736	1	
29,48	1	—	29,422	1	
26,22	5 u	—	26,15	4 U	
13,42	5 u	—	13,35	3 U	
10,42	1	—	10,335	3	
08,53	1	—	08,454	3	
05,81	1	—	05,740	2	
04,00	5 u	—	03,98	3 U	
01,79	1	—	01,708	3	
—		—	01,173	1	
2695,40	1 u	—	2695,366	1 u	
94,65	1	—	94,096	1	
93,30	1 u	—	93,194	1	

Exner u. Haschek	Kilby	Fuchs	Bemerkungen
2692,87 2	—	2692,664 1	
87,53 1 u	—	87,418 1	
86,89 1 u	—	86,784 1	
—	—	84,546 1	
83,83 1	—	83,754 1	
83,12 1	—	83,021 1	
81,83 1	—	81,730 1	
76,41 1	—	76,336 1	
—	—	76,101 1	
—	—	74,984 1	
—	—	74,442 1	
72,66 1	—	72,584 1	
—	—	70,817 1	
—	—	70,514 1	
70,45 1 u	—	—	
70,30 1 u	—	—	
—	—	66,547 2	
—	—	65,069 1	
55,85 1	—	55,796 2	
—	—	48,943 1	
48,9 1 u	—	—	
38,26 1	—	38,173 2	
—	—	36,951 1	
—	—	33,258 1	
32,46 1	—	32,350 1	
30,66 2	—	30,567 2	
30,35 1	—	30,262 2	
26,74 2	—	26,647 3	
—	—	25,123 1	
24,93 2	—	24,804 2	
—	—	24,648 1	
24,15 2	—	24,053 2	
23,42 2	—	23,331 2	
23,01 2	—	22,907 1	
20,09 2	—	20,218 1	
—	—	19,986 1	
19,60 2	—	19,520 2	
19,01 2	—	18,923 2	
18,50 1	—	—	
18,22 2	—	18,158 4	
13,65 1	—	13,583 1	
12,94 1	—	12,863 2	
—	—	12,513 1	
10,26 1	—	10,207 2	
05,78 4	—	05,695 5 R	
—	—	03,723 1	
02,23 1	—	02,145 2	
—	—	00,924 1	
00,33 1 u	—	—	
2599,97 1	—	2599,881 2	
98,25 1	—	98,183 2	
95,85 3	—	95,771 4	
93,82 4 R	—	93,734 4 R	2593,732 (Burns)
93,04 2	—	92,954 5	
92,40 1	—	92,309 3	
—	—	89,834 1	
84,41 2	—	84,316 4	

Exner u. Haschek		Kilby	Fuchs		Bemerkungen
2584,24	2	—	2584,118	3	
—		—	83,300	2	
—		—	83,102	2	
—		—	80,194	1	
79,86	1	—	79,675	2	
77,55	1	—	77,477	3	
76,20	4R	—	76,116	5R	
75,59	2	—	75,511	5	
72,86	2	—	72,766	5	
—		—	66,791	1	
66,06	1u	—	—		
—		—	65,23	1	
—		—	63,650	3	
—		—	59,418	2	
—		—	56,885	2	
—		—	56,576	2	
—		—	54,075	1	
48,87	1u	—	48,76	2u	
46,70	1u	—	46,615	1	
—		—	42,930	2	
42,59	1	—	42,504	2	
—		—	39,803	3	
—		—	39,657	3	
33,15	1	—	33,066	2	
—		—	29,139	1	
28,76	1	—	28,706	1	
—		—	27,439	3	
25,77	1u	—	25,676	1	
2499,51	1	—	2499,441	2	
94,50	1	—	94,408	1	
—		—	91,165	2	
—		—	90,656	2	
—		—	88,155	4	
—		—	82,946	1	
—		—	72,911	1	
—		—	69,427	1	
63,10	1	—	—		
62,88	1	—	62,795	1	
—		—	62,668	1	
61,11	1	—	61,020	2	
61,03	1	—	60,906	1	
—		—	59,712	1	
—		—	52,521	2R	
—		—	35,53	1	
35,20	1	—	—		
—		—	34,226	1	
34,29	1	—	34,097	1	
31,62	1	—	31,542	1	
30,48	1	—	30,416	1	
29,32	1	—	29,248	1	
28,46	1	—	28,443	1	
—		—	24,269	1	
—		—	20,406	1	
—		—	20,126	1	
—		—	2384,041	2	
—		—	72,121	1	
—		—	67,058	1	

Exner u. Haschek	Kilby	Fuchs	Bemerkungen
2353,03 1	—	2352,928 1	
—	—	45,519 1	
—	—	37,477 1	
—	—	29,94 1	
—	—	25,77 2	
—	—	21,35 2	
—	—	20,99 1	
—	—	17,12 1	
—	—	13,94 1	
—	—	12,30 1	
—	—	10,92 1	
—	—	2298,90 1	
—	—	89,93 1	

Zum Schlusse bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser, für die Liebenswürdigkeit, mit der er vorliegende Arbeit anregte und förderte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. V.

2) J. M. Eder u. E. Valenta. Wien. Ber. **119.** IIa. 519—613. 1910; **118.** IIa. 1077—1100. 1909.

3) G. A. Hemsalech. C. R. **151.** 220—223. 1910. Sur les durées relatives des raies du calcium dans l'étincelle de self-induction.

4) O. Lüttig, Das Zeemanphänomen im sichtbaren Spektrum von Mangan und Argon. Dissert. Halle 1911.

5) Ch. Wali-Mohammad, Untersuchungen über Struktur und magnetische Zerlegung feiner Spektrallinien im Vakuumlichtbogen. Dissert. Göttingen 1912.

6) L. Janiki, Die Beschaffenheit der Spektrallinien der Elemente. Ann. d. Phys. (4). **29.** 833—868. 1909.

7) A. de Gramont, Sur les raies ultimes et de grande sensibilité du chrome, du manganèse, du fer, du nickel et du cobalt. C. R. **155.** 276—278. 1912.

8) V. Morrow, The ultimate lines of the vacuum tube spectra of manganese, lead, copper and lithium. Proc. Roy. Dublin Soc. (N. S.). **13.** 269—287. 1912.

9) W. N. Hartley u. H. W. Moss, On the ultimate lines and the quantities of the elements producing these lines, in spektra of the oxydhydrogen flame and spark Proc. Roy. Soc. London (A.). **87.** 38—47. 1912.

10) K. Burns, Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 207—235. 1913.

11) K. Burns, C. R. **156.** 1976—1978. 1913.

12) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. I. a) § 450; b) §§ 445—448; c) §§ 564—568.

13) F. Klein, Das Bogen- und Funkenspektrum von Blei in IA. Dissert. Bonn 1913.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1915. Heft 9.

Die ultraviolette Absorption einiger Monoderivate des Benzols.

Von

Christine Strasser.

(Mit 1 Tafel.)

Einleitung.

Das Benzolmolekel hat sich zu einem Studium über den Zusammenhang von Konstitution und Spektrum als ziemlich geeignet erwiesen, einmal, weil wir von ihm und seinen Abkömmlingen charakteristische Absorptionsbanden erhalten, ferner, weil das Benzolmolekel ein ziemlich stabil gebautes Gebilde ist, so daß wir von seinen Derivaten nicht völlig andere sondern ähnlich gebaute Spektren bekommen.

Es sind denn auch manche Hypothesen über den Zusammenhang von Bandenabsorption und Konstitution in Bezug auf das Benzol aufgestellt worden. Fry z. B. stellt sieben phasotropische Systeme auf, von denen jedes der Ursprung eines der sieben Absorptionsstreifen sein soll. Eine solche Vorstellung scheint mir nicht richtig. Wenn man das Spektrum des Benzols betrachtet, so fällt einem auf, daß es ein einheitliches Ganzes darstellt; die sieben Absorptionsstreifen haben untereinander identischen Bau. Man muß also in dem Spektrum einen einzigen Resonator voraussetzen, man kann nicht die sieben Absorptionsbänder auf sieben unter sich verschiedene Systeme zurückführen wollen. Auf diese Weise könnte man den analogen Bau der einzelnen Absorptionsstreifen nicht erklären. Bei anderen Autoren wird die Anschauung vertreten, daß die Fähigkeit, zu absorbieren, eine spezifische Eigenschaft des Einzelatoms ist und nicht des Molekels als Ganzes genommen. Sie sagen z. B., daß diese oder jene Bande einer bestimmten Bindung von zwei Atomen zukommt. Es könnten also in einem Spektrum nur einzelne Banden sich ändern, andere dagegen an derselben Stelle bleiben. Dies widerspricht aber den Tatsachen. Durch Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzolkern durch ein anderes oder eine Atom-

gruppe bekommen wir in allen Fällen ein völlig anderes, wenn auch ähnliches Spektrum. Alle Banden ändern sich in derselben Weise; von einem Ändern eines Teiles der Banden kann hier keine Rede sein. Es ist also nochmals hervorzuheben, daß das Bandenspektrum ein ebenso einheitlich gebautes Gebilde ist, als das Molekel selbst. Es wäre also verfehlt, die einzelnen Banden verschieden zu lokalisieren, teils sie einzelnen Atomen innerhalb des Molekels zuzuschreiben, teils verschiedenen Zuständen des Molekels, mag man sie tautomer oder phasotropisch nennen. Gerade dadurch, daß wir im Bandenspektrum etwas Einheitliches sehen, welches abhängt von dem Molekel als Ganzes betrachtet, sind wir in der Lage, durch das Studium der Spektren der einzelnen Substanzen deren Molekularbau und die Kräfte im Molekel zu ergründen.

Im Anschluß an die Arbeit von Witte[1]), der eine für Benzol und seine Monoderivate charakteristische Gesetzmäßigkeit aufstellte, habe ich es, auf Veranlassung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser übernommen, weitere Spektren von Monoderivaten des Benzols aufzusuchen und ihre Gesetzmäßigkeiten zu studieren. Da von Witte unter anderem über die drei Halogensubstitutionsprodukte des Benzols, Chlor-, Brom-, Jodbenzols gearbeitet worden war, so untersuchte ich zunächst Fluorbenzol, dann Benzaldehyd, Benzonitril, Benzylalkohol, Benzyläthyläther und die Benzoesäure.

Im ersten Teile der Arbeit werde ich die Versuchsanordnung und die Messungen der einzelnen Spektren besprechen, im zweiten Teile dagegen auf die gefundenen Gesetzmäßigkeiten eingehen.

I.

Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle verwendete ich die von Konen angegebene: ein kondensierter Aluminiumfunke unter Wasser liefert ein weit ins Ultraviolett reichendes kontinuierliches Spektrum. Der Aluminiumfunke befand sich in einem viereckigen Glasgefäß, das vorne ein Quarzfenster trug, um den ultravioletten Strahlen den Ausgang zu verschaffen. Die Elektroden waren Aluminiumdrähte, die weit in eine Schraubenspindel hineingesteckt wurden, um eine gute Federung zu gewährleisten; sie wurden mit Muttern gehalten. Die Elektroden hatten bei früheren Arbeiten einen Durchmesser von 2 mm. Durch günstigere elektrische Schaltungen konnten Elektroden von 3 mm und weiterhin von 6 mm Durchmesser verwendet werden. Da die Elektroden ständig abbrannten, so wurde eine von ihnen festgestellt;

durch Regulieren der anderen konnte man den Abstand der beiden konstant halten. Das Wasser wurde durch das schnelle Zerstäuben der Aluminiumelektroden sehr schnell trübe. Deswegen wurde für ständiges Zu- und Ablaufen des Wassers gesorgt. Die Schaltung war folgende: der Strom wurde geliefert von einem Wechselstromtransformator von 50 Wechseln pro Sekunde, in den primär Gleichstrom von 60 Volt und 5 Amp. hineingeschickt wurden. Der Strom ging von dort zu einem Induktorium von 30 cm Schlagweite. Die Enden der Sekundärspule des Induktoriums waren verbunden mit dem Aluminiumfunken, nachdem in diesen Stromkreis eine Luftkondensatorfunkenstrecke eingeschaltet war. An den Enden der Sekundärspule lagen weiterhin, parallel geschaltet, zwei Leidener Flaschen. Mit dieser Schaltung wurden die ersten Versuche ausgeführt. Die Belichtungszeit betrug damals für Benzaldehyd 15 Min. für Fluorbenzol, dessen Spektrum bis 2380 A.-E. heruntergeht, etwa 20 Min. Bei dieser Anordnung konnten nur Elektroden von 2 mm Durchmesser verwendet werden. Die Entfernung der Elektroden, die etwa 1 mm betrug, mußte äußerst konstant gehalten werden, da sonst der Funke sofort aussetzte oder die Elektroden schief abbrannten. Der Funke war auf diese Weise wenig gut zu handhaben und die Elektroden brannten sehr schnell ab. Keine wesentliche Besserung trat ein, als an Stelle der Leidener Flaschen, ein Kondensator vom System Moscícki von 3240 cm verwendet wurde. — Da erschien in der Physikalischen Zeitschrift vom 15. Juni 1913 eine Arbeit von Victor Henri, überschrieben: Eine einfache Methode zur Erhaltung eines kontinuierlichen Spektrums im Ultravioletten. Er schreibt, er verwende statt des kondensierten Funkens einen Funken von hoher Frequenz, wie man ihn z. B. bei den Tesla- und d'Arsonval-Versuchen gebraucht. Die Belichtungszeit sei auf diese Weise auf 1 bis 2 Min. heruntergefallen. Ich schrieb zur Zeit dem Herrn und erhielt von ihm das Schema seiner Schaltung. Henri schickt 110 Volt und 10—12 Amp. Gleichstrom durch einen Rotationsunterbrecher, dann in ein kleines Induktorium von 30 cm Schlagweite; parallel zu den Enden der Sekundärspule des Induktoriums legte er die regulierbare Luftfunkenstrecke von 10 mm Länge. Durch diese Luftfunkenstrecke wurde ein zweiter Schwingungskreis erregt, der aus einem Plattenkondensator (80 cm Seite, 3 mm dickes Glas, Stanniolbelag) und einer Selbstinduktion (25 Windungen aus dickem Messingdraht; die Windungen von 10 cm Durchmesser waren eng gegeneinander gewickelt) gebildet wurde. Von den Enden der Selbst-

induktion ging es zum Aluminiumfunken. Diese Schaltung wurde im Prinzip wiederholt. Gleichstrom von 120 Volt und 10—12 Amp. wurden in eine große Wechselstrommaschine geschickt, an Stelle des von Henri verwendeten Rotationsunterbrechers. Als Induktorium diente ein großes Resonanzinduktorium. Die Kapazität bestand aus acht Leidener Flaschen von je 4000 cm. Die Selbstinduktion war die gleiche, nur variabel, so daß man bequem durch Variieren der Selbstinduktion auf Resonanz einstellen konnte. Mit dieser Anordnung fiel die Belichtungszeit stark herunter, von 10 Min. auf $2^1/_2$—3 Min. Da aber das Resonanzinduktorium dauernd zu anderen Arbeiten gebraucht wurde, so habe ich den Hauptteil meiner Arbeiten mit der Henrischen Schaltung, aber statt 120 Volt und 10—12 Amp. Gleichstrom von 60 Volt und 6 Amp., die für die kleine Wechselstrommaschine bestimmt waren, ausgeführt. Diese Schaltung hatte gegenüber der zuerst angeführten Schaltung, die ich von meinen Vorgängern übernommen hatte, den Vorteil, daß man Elektroden von 3 mm Durchmesser verwenden konnte; ferner, daß die Elektroden nicht so schnell abbrannten und daher der Funke besser zu regulieren war. Die Belichtungszeit fiel aber gegenüber der der alten Schaltung nicht herunter. Gegen Ende des experimentellen Teiles meiner Arbeit wurden noch einmal Versuche angestellt, teils mit der Henrischen Schaltung, teils mit der alten Schaltung, dieses Mal aber beide mit Gleichstrom von 120 Volt und 10—12 Amp. und dem Resonanzinduktorium. Dabei stellte sich heraus, daß die alte Schaltung, mit diesen Stromverhältnissen ausgeführt, noch besser war als die Schaltung von Henri. Bei $1^1/_2$ Min. Belichtungszeit erhielt man gut exponierte Platten. Allerdings hatte die Schaltung von Henri immerhin den Vorteil, daß man besser regulieren konnte. Bei dieser Anordnung konnten nun Aluminiumelektroden von 6 mm Durchmesser verwendet werden. Dies hatte den Vorteil, daß man ohne Zylinderlinse arbeiten konnte. In den Gang der Strahlen wurde nämlich, wie später erwähnt wird, eine Zylinderlinse eingeschaltet, die das Bild des Funkens auf die Länge des Spaltes auszog. Diese Art der Schaltung habe ich nur benutzt bei Versuchen mit einer sehr langen Schicht. Damit ist uns eine Lichtquelle gegeben, mit der man bequem die Versuche an einem großen Konkavgitter von 6,4 m Krümmungsradius wiederholen kann. — Als Spektrograph diente ein Hilgerscher Quarzspektrograph. Das ultraviolette Licht wurde mit einer sphärischen und einer Zylinderlinse auf den Spalt des Spektrographen fokussiert. Durch die

Kollimatorlinse wurde das Licht parallel gemacht und gelangte auf ein Quarzprisma, das zur Hälfte aus einem Rechtsquarz, zur Hälfte aus einem Linksquarz geschnitten war; die beiden Hälften waren durch geeignete Schrauben fest aneinandergefügt. Nachdem das Licht spektral zerlegt war, gelangte es, durch eine weitere Linse wieder vereinigt, auf die photographische Platte. Der Apparat wurde so justiert, daß für eine mittlere Wellenlänge des zu untersuchenden Bereichs, $\lambda = 2664$ A.-E. das Minimum der Ablenkung festgestellt wurde. Die weitere Justierung wurde vorgenommen durch Variieren der Entfernung der Kollimatorlinse von dem Spalt, der Neigung der Kassette und der Linsenaufstellung vor dem Spektrographen. Als Vergleichsspektrum diente der Eisenfunke, dessen Linien nach Exner und Haschek 1912 bestimmt wurden. Der Spalt konnte nämlich durch ein Prisma zur Hälfte abgeblendet werden. In dem Bereich $\lambda = 2900$ A.-E. bis $\lambda = 2300$ A.-E., in dem die Messungen stattfanden, gibt es bestimmte Eisenlinien, die eine gute Justierung leicht erkennen lassen. Sie sind schon in früheren Arbeiten erwähnt. Es seien hier nur folgende Linien genannt; das Triplet: 2631,1 (4), 31,4 (3), 31,7 (3) muß deutlich getrennt sein (die Zahlen in den Klammern bedeuten die Intensität der Linien). Ferner müssen deutlich getrennt sein folgende Duplets:

a) 2746,6 (10) 47,0 (8),
b) 2665,0 (2) 65,3 (2).

Bei der Linie 2599,5 (20) kann man bei den besten Justierungen deutlich die Umkehrlinie erkennen (die zweite der beigegebenen Vergrößerungen zeigt eine der besten Justierungen, die man mit diesem Quarzspektrographen erreicht hat). Die Dispersion war im Minimum der Ablenkung folgende:

bei $\lambda = 2600$ A.-E. war 1 mm = 10 A.-E.,
bei $\lambda = 2400$ A.-E. war 1 mm = 8 A.-E.,
bei $\lambda = 2900$ A.-E. war 1 mm = 14 A.-E.

Die Absorptionsgefäße wurden zwischen Spalt und Zylinderlinse aufgestellt. Es waren Messingröhren, die in einem Mantel ebenfalls aus Messing saßen, der mit Wasser gefüllt werden konnte, um die Temperatur beim Erwärmen gleichmäßig zu steigern. In die Röhre wurde ein Stückchen Glas gelegt, darauf ein kleiner Wattebausch, der mit der zu untersuchenden Substanz getränkt war. Vorne und hinten wurde die Messingröhre mit Quarzplatten versehen. Es wurden Absorptionsgefäße von 1, 3, 5, 10, 15, 25, 75 cm Länge gebraucht. — Die Aufnahmen wurden gemacht auf

Lombergs Extra-Rapid-Platten, nachdem viele Plattensorten durchprobiert waren. Die Platten wurden entwickelt mit Agfa-Rodinal. — Das Messen der Platten wurde mit einem Millimetermaßstab aus Messing gemacht, der eine scharf geschnittene Kante besaß. Dieser eignete sich am besten dazu, da die Banden für die Teilmaschine des Bonner Instituts zum größten Teil zu lichtschwach waren. Das Messen der Platten geschah auf folgende Weise: Man ließ einen Teilstrich des Millimetermaßstabes genau mit dem Kopf der Bande zusammenfallen. Man las dann mit einer ziemlich lichtstarken Lupe, deren Vergrößerung gleich 6 war, die Entfernung bis zur nächsten Eisennormalen ab. Hatte man zuvor die Dispersion in dem Intervall bestimmt, so konnte man die Lage der Bande genau festlegen. Ein derartiges Intervall war immer ziemlich klein. Es erstreckte sich meistens über 4 bis 6 A.-E., denn man konnte auch Eisenlinien mit der Intensität 1 zu Normalen benutzen. Da das Intervall sehr klein war, konnte man die Dispersion als konstant ansehen. Das Messen mit dem Millimetermaßstab hat den Vorteil, daß man sehr exakt den Kopf der Bande einstellen kann. An der Teilmaschine war dies nur bei den schärfsten und lichtstärksten Banden möglich. Die Fehlergrenze betrug im allgemeinen $\pm 0,2$ A.-E. Wächst die Fehlergrenze wegen sehr unscharfer lichtschwacher Banden, so ist es im Laufe der Arbeit angegeben.

a) Fluorbenzol, C_6H_5Fl. Das Präparat war bezogen von Kahlbaum in Berlin. Versuche über die Absorption wurden angestellt in einem Temperaturintervall von $+30^0$ bis -40^0 C. bei einer Schichtlänge von 1, 3, 5, 14 cm. Bei $+30^0$ C. erhält man die Banden der größten Wellenlänge bis $\lambda = 2750$ A.-E.; mit abnehmender Temperatur geht die selektive Absorption weiter zu kürzeren Wellenlängen. Zunächst legte ich Wert darauf, Aufnahmen zu erhalten, auf denen möglichst wenig Banden, d. h. nur die Hauptbanden zu sehen waren, um die Struktur des Spektrums erkennen zu können. Dazu diente eine Aufnahme, die bei dünnem Dampf gemacht war und solche bei sehr tiefer Temperatur. Dies hatte ferner den Zweck, die Lage der Hauptbanden einwandfrei feststellen zu können. Im Laufe der Versuche stellte sich nämlich heraus, daß vor den Hauptbanden, oft in sehr geringer Entfernung von ihnen (0,5 A.-E.) noch schwache Banden liegen, die man als Vorbanden bezeichnen kann. Bei höheren Temperaturen verschmelzen sie mit den Hauptbanden, nehmen auch ihre Intensität an und geben so zu vielen Täuschungen Anlaß. Mißt man z. B. eine

Hauptbande auf einer Aufnahme, die man bei 0^{0} C. gemacht hat und auf einer bei -20^{0} C.; so erhält man verschiedene Werte für die Bande. Im ersten Falle hat man die Vorbande gemessen, da die Kante der Hauptbande nicht zu sehen war, im zweiten Falle die eigentliche Hauptbande, und man sieht, wie sich von ihr, oft nur äußerst schwach, eine Vorbande ablöst. Die Aufnahmen bei sehr tiefer Temperatur ergaben dieselben Werte für die Hauptbanden als diejenigen bei dünnem Dampf. Dies waren nämlich Aufnahmen, auf denen nur die Hauptbanden, die Banden größter Helligkeit, äußerst scharf und eng auftraten und genau gemessen werden konnten. Ich habe darum die Banden immer auf den Platten gemessen, auf welchen sie bei der möglichst niedrigen Temperatur auftraten. Es ist immerhin möglich, daß sich bei Aufnahmen an einem Gitter größter Dispersion noch mehr Vorbanden ablösen werden. Die Banden, die am weitesten im Ultravioletten liegen, sind sehr unscharf; auf einen Kopf der Bande konnte man schwer einstellen. Um auch diese schärfer zu erhalten, ging ich noch weiter mit der Temperatur herunter, allerdings ohne jeden Erfolg. Die Banden wurden nicht schärfer, so daß die Messung hier einen nicht zu großen Anspruch auf Genauigkeit machen kann (die beigegebenen Vergrößerungen lassen dies gleich erkennen). In dieser Gegend liegen noch mehr Banden, die neben der Unschärfe außerordentlich schwach sind. Ich habe sie fortgelassen, da es nicht möglich war sie in etwa genau zu messen. — Die Bestimmung der Intensität wurde vorgenommen auf Platten, auf denen nur die Hauptbanden zu sehen waren, so daß der Intensitätsunterschied zwischen ihnen am deutlichsten hervortrat. Alle Banden, welche auf diesen Platten nicht zu sehen waren, hatten eine geringere Intensität. Die hellste Bande wurde mit der Intensität 10 bezeichnet. Der Abfall der Intensität war im Spektrum von Fluorbenzol ziemlich rapid, so daß man viele Banden mit der Intensität 1 und 0 bezeichnen mußte. — Aufnahmen bei $+30^{0}$ C. zeigten neben Fluorbenzolbanden auch das Spektrum von Anilin. Dies wurde durch Vergleich mit den Aufnahmen von Witte, der unter anderem das Spektrum von Anilin untersucht hat, festgestellt. Es handelt sich hier um eine Verunreinigung des Fluorbenzols mit Anilin. Diese Banden habe ich in der Tabelle fortgelassen. — Das Zeichen u hinter der Intensitätsangabe bedeutet, die Bande ist unscharf. — Zur besseren Orientierung im zweiten Teil sind die gefundenen Gesetzmäßigkeiten schon hier erwähnt.

Tabelle 1.

λ	i	n	
2749,6	1	3636,8	
25,6	0	68,9	
22,8	0	72,6	
21,0	1	75,1	
18,8	0	78,0	
18,0	0	79,1	
16,8	0	80,8	
15,8	1	82,1	
14,4	0	84,0	
12,8	0	86,2	
12,2	0	87,0	
10,9	0	88,8	
07,3	1	93,7	
06,1	1	95,3	
02,1	0	3700,8	
01,1	0	02,1	
00,1	0	03,5	
2699,1	0	04,9	
97,8	1	06,7	
96,4	0	08,6	
94,8	1	10,8	
91,2	1	15,8	
89,7	1	17,8	
86,9	1	21,0	
84,8	1	24,6	
83,8	0	26,0	
81,9	0	28,7	
80,8	0	30,2	
80,0	1	31,3	
79,6	0	31,9	
77,8	1	34,4	
76,1	0	36,7	
74,8	1	38,5	
73,6	0	40,2	
72,5	1	41,9	C_1 — $B_1 - C_1 = 20,6$
71,4	0	43,3	
70,3	0	44,8	
69,3	1	46,2	
68,9	1	46,8	
67,4	3	48,9	— 6,8
67,0	0	49,5	
66,5	0	50,2	
64,8	5	52,6	
62,7	4	55,7	— 6,8
62,1	1	56,4	
60,4	0	58,6	
58,1	0	62,0	
57,8	5	62,5	B_1 — $A_1 - B_1 = 20,3$
57,1	1	63,5	— 6,1
55,7	3	65,4	
52,8	6	69,6	— 6,7
49,9	2	73,7	
48,1	7	76,3	— 6,4
47,7	0	76,8	
43,6	10	82,7	A_1

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ	i	n	
2643,3	0	3783,1	
42,0	0	85,0	
40,7	0	86,8	
39,8	0	88,1	
38,7	0	89,7	
36,7	0	92,6	
35,4	0	94,4	
34,3	0	96,6	
32,2	0	99,1	
30,6	0	3801,4	
29,5	0	02,9	
28,7	1	04,2	
27,1	0	06,4	
26,0	0	08,0	
24,7	1	09,9	
23,9	0	11,1	
22,7	0	12,8	
21,3	0	15,8	
20,1	1	16,6	
18,6	0	18,6	
18,0	1	19,7	
17,6	0	20,0	
16,6	1	21,4	
15,7	0	23,0	
14,8	1	24,3	
13,5	0	26,4	
12,2	1	28,1	
11,7	0	29,2	
11,0	1	29,9	
10,5	0	30,6	
09,2	1	32,7	
08,2	2	34,0	C_2' – 5,1
07,6	2	34,9	
06,0	1	37,2	
04,8	2	39,1	C_2 – $C_2 - C_1 = 97,2$
03,5	2	40,9	
02,6	1	42,3	
00,9	1	44,8	
2599,7	1	46,5	
98,8	1	47,9	
97,9	1	49,2	
95,3	5	51,1	
94,4	6	54,4	B_2' – 5,1
93,0	0	56,4	
92,3	0	57,5	
91,7	0	58,4	
91,0	8	59,5	B_2 – $B_2 - B_1 = 97,0$
89,8	7	61,3	
88,7	0	62,9	
87,3	0	65,0	
86,3	0	66,5	
85,4	3	76,8	
85,0	1	68,4	
84,0	0	69,9	
82,6	0	72,0	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ	i	n			
2582,0	1	3872,9			
80,9	9	74,6	A_2'	– 5,0	
80,5	0	75,0			
78,5	1	78,2			
77,6	8	79,6	A_2	–	$A_2 - A_1 = 96,9$
75,9	0	82,1			
74,9	0	83,6			
73,8	0	85,3		– 6,8	
73,0	1	86,5			
72,2	0	87,8			
71,3	0	89,0			
69,3	0	92,1		– 6,9	
68,0	1	94,0			
67,3	0	95,1			
65,1	1	98,4			
64,7	0	99,0		– 6,9	
63,4	0	3901,0			
62,5	0	02,4			
60,6	0	05,3			
60,2	4	05,9	D_1	–	
59,4	0	07,1			
58,4	0	08,6			
57,0	0	10,8			
55,9	1	12,6			
54,5	0	14,6			
53,6	0	16,0			
52,1	0	18,3			
50,4	1	20,9			
48,1	0	24,4			
47,2	0	25,8			
46,7	1	26,6	C_3''	– 5,1	
43,8	1	31,1	C_3'	– 5,1	
43,4	0	31,7			
40,1	2u	36,8	C_3	–	$C_3 - C_2 = 97,7$
38,8	1u	38,8			
37,8	0	40,4			
34,9	1	44,9			
33,8	2	46,6	B_3''	– 5,1	
32,3	1	48,9			
30,5	3	51,7	B_3'	– 4,7	
29,7	2	53,0			
29,0	0	54,1			
27,5	2	56,4	B_3	–	$B_3 - B_2 = 96,9$
26,4	1	58,2			
25,9	0	59,9			
23,4	0	62,9			
22,7	0	64,0			
21,6	2	65,7			
21,0	3	66,6	A_3''	– 5,2	
19,1	1	69,6			
18,1	0	71,2			
17,7	4	71,8	A_3'	– 4,8	
17,1	0	72,8			
15,7	0	75,0			
14,7	2	76,6	A_3	–	$A_3 - A_2 = 97,0$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ	i	n		
2506,3	0	3989,9		
05,3	1	91,5		
04,4	0	92,9		
01,5	1	97,6	D_2' – 5,2	
00,6	0	99,9		
2499,9	0	4000,1		
98,2	1	02,8	D_2 –	$D_2 - D_1 = 96,9$
97,0	0	04,8		
95,7	0	06,8		
94,5	0	08,8		
94,0	0	09,6		
92,6	0	11,8		
91,4	0	13,8		
90,4	0	15,4		
89,6	0	16,7		
87,7	0	19,7		
85,6	0	23,1		
84,6	1	24,7		
81,9	0	29,1		
81,5	2	29,8		
80,7	1	31,1		
77,4	1 u	36,4		
75,8	0	39,0		
72,8	2	43,9	B_4'' – 5,0	
72,0	0	45,3		
69,8	2	48,9	B_4' – 4,7	
69,2	0	49,8		
68,8	1	50,5		
66,9	0	53,6	B_4 –	$B_4 - B_3 = 97,2$
65,8	0	55,4		
64,8	0	57,1		
64,0	1	58,4		
62,2	0	61,4		
61,9	2	63,6	A_4'' – 5,2	
61,4	0	62,7		
60,6	0	64,0		
60,2	0	64,7		
58,8	0	67,6		
58,2	0	68,0		
57,7	2	68,8	A_4' – 4,8	
56,8	0	70,3		
56,0	0	71,6		
54,8	1	73,6	A_4 –	$A_4 - A_3 = 97,0$
54,0	0	74,9		
52,2	0	77,9		
50,6	0	80,6		
49,0	0	83,2		
45,4	0	89,3	D_3'' – 5,2	
43,6	0	92,3		
42,3	1	94,5	D_3' – 5,2	
39,2	1	99,7	D_3 –	$D_3 - D_2 = 96,9$
38,8	1	4100,3		
29,3	0	16,4		
26,1	0	21,6		
23,2	0	26,7		

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Purvis 30° 799 mm λ*	*i*	Purvis 45° 825 mm λ**	*i*	Purvis 75° 885 mm λ	*i*	λ	*i*	*n*	
2840	f. str	2840	v. str	—	—	2840,1	10	3521,0	– A_1
—	—	—	—	—	—	39,7	0 u	21,4	
31	f. str.	31	str	—	—	33,1	4	29,7	
—	—	—	—	—	—	27,3	0 u	36,9	
—	—	—	—	—	—	24,0	0 u	41,0	
22	f. str	22	{str wide}	—	—	23,6	4	41,5	
15	f. str	15	str	—	—	13,4	0 u	54,6	
—	—	—	—	—	—	09,4	0	59,4	
07	f. str	07	str	—	—	07,5	9	61,8	– B_1
01	w	01	w	—	—	02,1	0	68,7	
—	—	—	—	—	—	2799,7	0	71,8	
2796	f. str	2796	f. str	—	—	96,6	3 su	75,7	
90	w	90	w	—	—	90,1	0 u	84,1	
84	w	84	w	—	—	85,4	2 su	90,1	
76	f. str	76	str	—	—	76,6	5	3601,5	A_2' – 15,0
71	w	71	w	—	—	72,8	0 u	06,4	
62	f. str	62	str	—	—	64,4	8	16,5	A_2 – $A_2 - A_1 = 95,5$
57	w	57	w	—	—	58,1	0 u	25,7	
52	v. w	52	w	—	—	53,3	0 u	32,0	
—	—	—	—	—	—	45,9	4	41,7	B_2' – 15,4
43	v. w	43	w	—	—	—	—	—	
29	{v. w diff}	29	{v. w diff}	—	—	33,8	4 su	57,1	B_2 – $B_2 - B_1 = 95,3$
20	,,	20	,,	—	—	23,7	1 su	71,4	
11	,,	11	,,	—	—	14,5	1 u	83,9	
07	,,	07	v. w	—	—	05,5	3 u	96,4	A_3' – 15,4
01	v. w	01	w	—	—	01,7	0 u	3701,4	
—	—	—	—	—	—	2694,1	3 u	11,8	A_3 – $A_3 - A_2 = 95,3$
2688	v. w	2688	w	—	—	—	—	—	
80	v. w	80	w	—	—	75,8	2 u	36,9	B_3' – 15,6
67	v. w	67	w	—	—	65,2	2 u	52,5	B_3 – $B_3 - B_2 = 95,4$
53	v. w	53	w	—	—	57,0	0 su	63,6	
—	—	—	—	—	—	46,4	0 su	78,7	
33	v. w	33	w	—	—	37,7	0 su	91,4	A_4' – 15,5
22	v. w	22	w	—	—	26,8	0 su	3806,9	A_4 – $A_4 - A'_3 = 95,1$
20	v. w	20	w	—	—	—	—	—	
15	v. w	15	w	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	09,1	0 su	32,7	B_4' – 15,2
—	—	—	—	—	—	2598,8	0 su	47,9	B_4 – $B_4 - B_3 = 95,4$
—	—	—	—	—	—	92,7	0 su	57,1	

* Absorption bei $\lambda = 2455$ A.-E., $\lambda = 2160$ A.-E., $\lambda = 2150$ A.-E.

** Absorption bei $\lambda = 2480$ A.-E.

c) Benzonitril, C_6H_5CN. Das Präparat war von Kahlbaum. Die ersten Versuche wurden angestellt mit Schichtlängen von 25 und 10 cm in einem Temperaturintervall von 30—50° C. Es zeigte sich auch hier, daß die Banden bei den kürzesten Wellen-

längen sehr unscharf waren. Um sie besser zu erhalten, habe ich Aufnahmen gemacht, bei denen der Partialdruck geändert wurde. Ich fügte nämlich zu dem Tropfen Benzonitril einen Tropfen Alkohol hinzu. Statt Alkohol habe ich weiterhin Nitrobenzol in das Absorptionsgefäß eingeführt. Dadurch wurde die Absorption von Benzonitril heruntergesetzt; aber ein wesentlicher Erfolg, d. h. ein Schärferwerden der Banden, konnte nicht beobachtet werden. Alsdann habe ich die Aufnahmen mit überhitztem Dampf angestellt. Das Schälchen mit dem Tropfen Benzonitril wurde über Nacht in dem Absorptionsgefäß gelassen. Am Morgen wurde das Schälchen entfernt, das Gefäß abgedichtet und nun die Temperatur erhöht. Bei dieser Anordnung lösten sich die Vorbanden am schärfsten von den Hauptbanden los, allerdings war dies nur bei den Banden der ersten Gruppen der Fall. Die Banden der kürzesten Wellenlänge blieben sehr unscharf. Diese Methode, die Aufnahmen bei dünnem oder überhitztem Dampf zu machen, scheint mir die beste, um unscharfe Banden schärfer zu erhalten. — Das Spektrum von Benzonitril ist im Vergleich zu dem von Fluorbenzol viel unschärfer; aber die einzelnen Gruppen sind übersichtlicher gebaut, so daß hier die Gesetzmäßigkeit einfacher zu finden ist. Der Intensitätsabfall im Spektrum vollzieht sich langsam; innerhalb einer jeden Gruppe tritt er sehr deutlich hervor. Es beginnt jede Gruppe mit Banden relativ hoher Intensität. Sie endet stets mit Banden, deren Intensität Null ist. Gerade diese letzten Banden einer jeden Gruppe sind sehr unscharf und darum fehlen sie in der Tabelle. — Das Zeichen — bedeutet, daß hier noch mehr Banden vorhanden sind. Im äußersten Ultraviolett liegen ebenfalls noch Banden, die auch auf der beigegebenen Vergrößerung andeutungsweise zu erkennen sind. Ich habe sie hier fortgelassen. Bei den sehr unscharfen Banden konnte keine größere Genauigkeit als $\pm$ 0,25 A.-E. erreicht werden.

Tabelle 3.

λ	i	n	
—	—	—	
2778,3	0 u	3599,3	
75,3	0 u	3603,3	
72,3	1 u	07,1	
—	—	—	
66,6	0 su	14,5	
63,9	0 u	18,0	
60,7	0 u	22,2	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

λ	i	n	
2757,6	0 su	3623,3	
55,8	0 u	28,7	
53,7	1 u	31,4	
51,2	0 u	34,7	
49,2	0 u	37,4	
47,1	1	40,2	
45,5	3	42,3	
43,0	4	45,6	– 3,9
42,7	0	46,0	
40,1	7	49,5	– 4,0
39,7	0	50,0	
37,1	10	53,5	A_1 –
34,3	0 su	57,6	
33,7	0 su	58,0	
31,5	0 u	60,9	
30,5	0 u	62,3	
28,7	0 u	64,7	
25,1	0 u	69,5	
24,2	0 u	70,8	
22,0	0 su	73,7	
19,7	0 u	76,8	
—	—	—	
09,4	0 u	90,8	
07,9	0 u	92,8	
05,4	2	96,3	– 3,8
02,6	4	3700,1	– 4,2
01,7	0 u	01,3	
2699,5	8	04,3	B_1 –
97,8	0 u	06,7	
93,2	0 u	13,0	
91,6	3	15,2	
88,7	5	19,2	
87,9	0	20,3	
85,6	8	23,5	A_2' – 23,7
83,8	0 u	26,0	
80,4	0 u	30,7	
79,9	0 u	31,4	
78,9	0 u	32,8	
77,0	0 u	35,5	
76,0	1 u	36,9	
74,5	4	39,0	
71,7	6	42,9	
68,6	9	47,2	A_2 – $A_2 - A_1 = 93,7$
66,6	7	50,0	
64,5	0 u	53,0	
—	—	—	
59,0	1 u	60,8	
56,9	3	63,7	– 3,9
54,2	4	67,6	– 4,1
51,7	7 u	71,7	C_1 –
49,3	0 u	74,5	
46,9	0 u	78,0	
—	—	—	
40,4	0 su	87,3	
38,2	1 su	90,4	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

λ	i	n		
2635,4	2 su	3794,4		
32,6	4 u	98,5	– B_2	$B_2 - B_1 = 94,2$
30,7	1 su	3801,2		
28,8	0 su	04,0		
27,8	1 su	05,4		
24,9	2	09,6		
21,8	0 su	14,1		
19,5	5	17,5	A_3' – 23,7	
17,5	3 u	20,4		
15,1	2 u	23,9		
12,5	0 su	27,7		
10,4	0 su	30,8		
07,7	0 su	34,7		
06,0	0 su	37,2		
05,2	0 su	38,4		
03,3	5	41,2	A_3 –	$A_3 - A_2 = 94,0$
01,6	3	43,7		
2599,5	2	46,8		
96,8	0 su	50,8		
94,2	0 su	54,7		
91,8	0 su	58,3		
89,7	0 su	61,4		
86,8	2	65,7	– C_2	$C_2 - C_1 = 94,0$
85,0	2	68,4		
82,5	0 su	72,2		
79,9	0 su	76,1		
76,8	0 su	80,7		
74,5	0 u	84,2		
72,0	0 u	88,0		
70,4	0 u	90,4		
69,0	0 u	92,5	– B_3	$B_3 - B_2 = 94,0$
67,0	1 su	95,5		
65,0	0 u	98,6		
62,4	0 su	3902,5		
60,5	0 su	05,4		
56,6	1 u	11,4	A_4' – 23,5	
54,8	1 u	14,2		
52,8	1 u	17,2		
51,1	0 u	19,8		
—	—	—		
41,3	0 u	34,9	A_4 –	$A_4 - A_3 = 93,7$
39,3	1	38,0		
38,4	0	39,4		
36,7	0 u	42,1		
—	—	—		
26,1	0 u	58,6		
25,3	0 u	59,9	– C_3	$C_3 - C_2 = 94,2$
24,4	1 u	61,4		
21,8	0 u	65,4		
19,4	0 su	69,1		
—	—	—		

d) Benzylalkohol, $C_6H_5CH_2OH$. Das Präparat war von Kahlbaum. Die Versuche wurden angestellt hauptsächlich mit einer 25 und 75 cm langen Schicht in einem Temperaturintervall von 70—90° C. Auf den Platten erhielt ich die Hauptbanden des Benzaldehydspektrums und drei sehr schwache, breite, unaufgelöste Bänder. Sie sind deshalb so schwach, da sie in einem Bereich auftreten, wo Benzaldehyd bei den betreffenden Temperaturen kontinuierlich absorbiert. Der Benzylalkohol war also mit Benzaldehyd verunreinigt. Ich trennte beide Stoffe voneinander durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit. Es scheiden sich dabei kristallinische Verbindungen aus, indem sich Alkalibisulfit an den Aldehyd anlagert. Der Vorgang verläuft so, daß das doppelt gebundene Sauerstoffatom des Aldehyds sich aufrichtet und hier Alkalibisulfit sich anlagert. Die Gleichung für den Vorgang lautet:

$$C_6H_5C{<}^{O}_{H} + O{=}S{<}^{ONa}_{OH} = C_6H_5C \begin{cases} O-S{<}^{ONa}_{O} \\ OH \\ H \end{cases} .$$

Darauf wurde die Substanz zweimal bei 104° konstant und 19 mm Druck überdestilliert. Nun füllte ich den Benzylalkohol in Röhrchen, die bei 20 mm Druck zugeschmolzen und im Dunkeln aufbewahrt wurden, um eine photochemische Zersetzung des Benzylalkohols in Benzaldehyd auszuschließen.[1]) Bei der Trennung der Stoffe fand ich nämlich, daß von 100 cm³ Benzylalkohol in 2 Monaten 50 cm³ In Benzaldehyd übergegangen waren.

Bei den weiteren Versuchen bekam ich nun wieder die drei Bänder; jetzt traten sie nur stärker hervor. Um die Absorption zu steigern und in den Bändern eine Auflösung wahrzunehmen, brachte ich das Absorptionsgefäß unter Druck. Das Gefäß wurde sorgfältig abgedichtet durch Auflegen von Gummiplatten, zwischen denen die Quarzplatten saßen, und dicken Eisenplatten. Durch die letzten wurden Stäbe geführt, so daß die Eisenplatten mit Muttern fest angezogen werden konnten. Das Gefäß wurde nun an eine Bombe angeschlossen, die mit 40 Atm. Luft gefüllt war. Der Druck in dem Gefaß wurde an einem Manometer abgelesen. Ich habe den Druck stufenweise auf $2\,^1/_2$ Atm. gesteigert, ohne eine Auflösung in den Bändern wahrzunehmen. Eine weitere Steigerung

[1]) Einzelheiten darüber Straßer, Diss. Bonn 1914.

des Druckes war wegen der Abdichtungsverhältnisse nicht möglich. Darum wurde nun die Schicht verlängert, und zwar auf 75 cm. Es traten nun zwei weitere Bänder auf; aber von einer Auflösung in den Bändern konnte nicht die Rede sein. — Um nicht annehmen zu müssen, es handle sich hier um ein Flüssigkeitsspektrum, denn bei der hohen Temperatur waren die Quarzplatten oft beschlagen, habe ich die Absorptionsröhre in einen großen Metallmantel hineingesteckt, so daß der Mantel an jeder Quarzplatte 3 cm überstand. Ein Beschlagen der Platten war dadurch ausgeschlossen. Auch in diesem Falle erhielt ich dasselbe Spektrum. Es handelt sich also beim Benzylalkohol um ein aus 5 breiten, unaufgelösten, unscharfen Bändern bestehendes Spektrum. Die Fehlergrenze beträgt ±0,5 A.-E.

λ	i	n		
2620	2 su	3816,7	A_1	
2557	1 su	3910,8	A_2	94,1
2497	0 su	4004,8	A_3	94,0
2440	0 su	4098,3	A_4	93,5
2385	0 su	4192,8	A_5	94,5

e) Benzyläthyläther, $C_6H_5CH_2—O—C_2H_5$. Von diesem Körper erhielt ich wieder die Benzaldehydbanden. Um dies einwandsfrei festzustellen, habe ich den Spalt mit dem Prisma zur Hälfte abgeblendet. Die obere Hälfte wurde durch Benzaldehyd belichtet, die untere durch Benzyläthyläther resp. Benzylalkohol. Es zeigte sich, daß die Banden haarscharf durchgingen, daß man es in beiden Fällen mit dem Benzaldehydspektrum zu tun hatte. Die ersten Versuche wurden ausgeführt mit einer Schicht von 25 cm Länge bei 40—60° C. Eine Trennung des Benzyläthyläthers vom Benzaldehyd wurde nicht vorgenommen. Bei den Versuchen mit der langen Schicht von 75 cm wurde die Absorption nicht stärker, einmal weil die kontinuierliche Absorption des Benzaldehyds sich darüberlagerte, und zweitens weil in der Zwischenzeit der Benzyläthyläther immer mehr in Benzaldehyd übergegangen war. — Von Benzyläthyläther erhielt ich die drei ersten Bänder des Benzylalkoholspektrums. Anzugeben, warum die beiden Stoffe identische Spektren zeigen, ist mir nicht möglich. Beim Benzylalkohol erhält man die Banden bei 85—90° C; beim Benzyläthyläther dagegen bei 45—50° C. Die beiden Körper absorbieren äußerst schwach. Unterhalb des angegebenen Temperaturintervalls erhält man von beiden Körpern keine Absorption, oberhalb dagegen ist nur konti-

nuierliche Absorption vorhanden. Schon früher sind die Flüssigkeitsspektren dieser beiden Stoffe untersucht worden. Baly und Collie[4]) fanden ebenfalls, daß Benzylalkohol und Benzyläthyläther die gleichen Spektren haben. „Ihnen ist ein breites Band bei 3600 und die beiden ersten Benzolbänder gemeinsam.“ Die Fehlergrenze ist wieder $\pm 0,5$ A.-E. Daß ich die beiden letzten Bänder nicht gefunden habe, liegt an der zu starken Absorption des Benzaldehyds.

λ	i	n		
2620	1 su	3816,7	A_1	-
2557	0 su	3910,8	A_2	- 94,1
2497	0 su	4004,8	A_3	- 94,0
—	—	—		—
—	—	—		—

f) Benzoesäure, C_6H_5COOH. Die Benzoesäure absorbiert ebenfalls äußerst schwach. Die beiden hier angeführten breiten, unscharfen und unaufgelösten Bänder traten erst auf bei den längsten Schichten und bei 100° C.

λ	i	n		
2777	0 su	3601,0	A_1	-
2705	0 su	3696,7	A_2	- 95,7

II.

Gesetzmäßigkeiten.

Nachdem nun die einzelnen Banden in den Spektren zahlenmäßig festgestellt sind, komme ich zu der weit interessanteren Arbeit, der Besprechung der gefundenen Gesetzmäßigkeiten. Dies ist das Wichtigste für uns, denn wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, interessieren uns die Spektren in erster Linie, weil man in ihnen einen gesetzmäßigen Bau feststellen kann, welche abhängig ist von dem Molekularbau und den Kräften im Molekel.

Die Gesetzmäßigkeiten, die ich in meinen Spektren gefunden habe, beziehen sich fast ausschließlich auf die Hauptbanden, die das Gerüst der einzelnen Spektren darstellen. Ich war allerdings durch die gegebene Versuchsanordnung (Aufnahmen bei kleiner Dispersion) nicht in der Lage, diese Gesetzmäßigkeiten immer vollständig einwandsfrei festzustellen. Ich habe versucht, die Struktur

der Spektren nach Möglichkeit klarzulegen. Beim Fluorbenzolspektrum allerdings liegen die Verhältnisse sehr kompliziert, so daß man vielleicht noch andere Möglichkeiten einer Zusammenfassung der Banden zu Serien aufstellen kann. Eine Entscheidung darüber läßt sich erst auf Grund von Aufnahmen bei größerer Dispersion treffen. Die Arbeit, die am Spektrographen geleistet wird, ist hauptsächlich die, daß man die Spektren auffindet, die günstigsten Versuchsbedingungen und das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer gesetzmäßigen Anordnung der Banden feststellt. Daß in den von mir untersuchten Spektren die Hauptbanden gesetzmäßig angeordnet sind, erkennt man ziemlich leicht; aber diese Gesetzmäßigkeiten lassen sich durch diese Versuchsanordnung noch nicht bis zu den Banden geringster Intensität verfolgen. Das kann erst auf Grund von Aufnahmen an einem großen Gitter geschehen. Es beschäftigt sich daher diese Arbeit noch nicht mit einem Zusammenhang von Konstitution und Spektrum. Sie erweitert zunächst das über Monoderivate des Benzols vorliegende Untersuchungsmaterial und stellt fest, daß auch die von mir untersuchten Spektren analoge Gesetzmäßigkeiten aufweisen, die Witte für Benzol und seine Monoderivate aufgestellt hat. Die Gesetzmäßigkeiten, die ich von Witte übernommen habe, sind folgende:

Substanz	Längsdifferenz	Querdifferenz
Cl	96,4	3,3
CH_3	96,3	3,1
Br	95,8	2,8
NH_2	95,4	15,7
OCH_3	95,3	19,8
OH	93,3	15,2
Benzol	92,2	—

Ich habe für meine Spektren ähnliche Daten feststellen können. Sie sind am Ende der Arbeit zusammengefaßt. — Um aber ein deutliches Bild der einzelnen Spektren zu erhalten, genügt die zahlenmäßige Aufstellung der Gesetzmäßigkeiten allein nicht. Jedes Spektrum hat seine besonderen Eigentümlichkeiten, die man am besten erkennt, wenn man neben der zahlenmäßigen Aufstellung der Banden ein Bild des Spektrums vor Augen hat. Es sind darum von Fluorbenzol, Benzaldehyd und Benzonitril Vergrößerungen[1]) beigegeben und an Hand der Spektren noch einmal die gefundenen Gesetzmäßigkeiten fixiert.

[1]) Die Reproduktion der Vergrößerungen ist leider nicht sehr gut ausgefallen.

Fluorbenzol. Betrachtet man das Spektrum von Fluorbenzol, so sieht man deutlich fünf Gruppen hervorragen. Vergleicht man die ultravioletten Kanten dieser Gruppen miteinander, so findet man, daß die Differenz ihrer rez. A.-E. konstant ist. Die Differenz ist 97 (Mittelwert). Ich fasse nun in diesem Spektrum die Banden, die unter sich die Differenz der rez. A.-E. = 97 haben, zu einer sogenannten Längsserie zusammen. Die ultravioletten Kanten der fünf Gruppen, von denen eben die Rede war, bilden also eine Längsserie. Sie lautet:

A_1	2643,6	10	3782,7	-
A_2	2577,6	8	3879,6	- 96,9
A_3	2514,7	2	3976,6	- 97,0
A_4	2454,8	1	4073,6	- 97,0
A_5	2397,6	0u	4170,7	- 97,1

Eine zweite Längsserie ist B. Ihre Glieder sind folgende:

B_1	2657,8	5	3762,5	-
B_2	2591,0	8	3859,5	- 97,0
B_3	2527,5	2	3956,4	- 96,9
B_4	2466,9	0	4053,6	- 97,2
B_5	—	—	—	-

Das letzte Glied dieser Längsserie ist so schwach, daß es nicht deutlich hervortritt. Daß aber diese Längsserie auch ein fünftes Glied hat, kann man durch das Auftreten einer Querserie beweisen, worauf ich gleich zu sprechen komme. Ferner ist zu bemerken, daß das Intensitätsmaximum dieser Serie im zweiten Glied vorhanden ist, während in der ersten Serie das erste Glied die höchste Intensität hat. Die Längsserie B beginnt um 20,2 rez. A.-E. von der Längsserie A zu größeren Wellenlängen hin. In demselben Abstand (20,6) von B nach größeren Wellenlängen beginnt wieder eine neue Längsserie C mit drei Gliedern.

C_1	2672,5	1	3741,9	-
C_2	2604,8	2	3839,1	- 97,2
C_3	2540,1	1u	3936,8	- 97,7
C_4	—	—	—	-
C_5	—	—	—	-

Auch diese Längsserie hat das Intensitätsmaximum im zweiten Gliede. Die Glieder C_4 und C_5 einwandfrei aufzustellen, war mir nicht möglich. Deshalb habe ich sie fortgelassen. Es sind zwar noch Banden vorhanden, die sich vielleicht in die Gesetzmäßigkeit

einordnen ließen. Aber sie sind alle äußerst unscharf, wie schon das Glied C_3. Wahrscheinlich treten die eigentlichen Hauptbanden gar nicht scharf hervor, sondern sind noch mit Vorbanden verschmolzen. Hier ist eben eine Stelle, wo Aufnahmen bei größter Dispersion Aufschluß geben müssen. Die letzte Längsserie des Spektrums ist D. Ihr Verlauf ist äußerst klar. Die Glieder der Längsserie lauten:

D_1	2560,2	4	3905,3	-
D_2	2498,2	1	4002,8	- 96,9
D_3	2439,2	1	4099,7	- 96,9
D_4	2382,8	ou	4196,7	- 97,0

Wie in den Spektren der übrigen Monoderivate, so ließen sich auch hier sogenannte Querserien aufstellen. Beim zweiten Glied der Längsserie A, also A_2, hängt von A_2 zu größeren Wellenlängen hin eine weitere sehr helle Bande A_2' ab, die von A_2 um 5 rez. A.-E. entfernt ist. Von den 3., 4., 5. Gliedern dieser Längsserie hängen jedesmal drei derartige Banden ab. Dies gilt für sämtliche Längsserien A, B, C, D. Witte faßt die Hauptbande einer Längsserie mit den Banden, die um diese kleine Differenz von ihr zu längeren Wellenlängen entfernt sind, zu einer Querserie zusammen und bezeichnet die Differenz der Schwingungszahlen ihrer Glieder als Querdifferenz. Ich will den Ausdruck hier beibehalten, und die Querserien aufstellen:

A_2	2577,6	8	3879,6	-
A_2'	80,9	9	74,6	- 5,0
A_3	2514,7	2	3976,6	-
A_3'	17,7	4	71,8	- 4,8
A_3''	21,0	3	66,6	- 5,2
A_4	2554,8	1	4073,6	-
A_4'	57,7	2	68,8	- 5,1
A_4''	61,9	2	63,6	- 5,2
A_5	2397,6	ou	4170,7	-
A_5'	2400,6	ou	65,6	- 5,1
A_5''	03,6	ou	60,4	- 5,2
B_2	2591,0	8	3859,5	-
B_2'	94,4	6	54,4	- 5,1

B_3	2527,5	2	3956,4	-
B_3'	30,5	3	51,7	- 5,1
B_3''	33,8	2	46,6	- 5,1
B_4	2466,9	0	4053,6	-
B_4'	69,8	2	48,9	- 4,7
B_4''	72,8	2	43,9	- 5,0
B_5	—	—	—	-
B_5'	2411,9	0u	4146,0	-
B_5''	14,8	0u	41,1	- 4,9
C_2	2604,8	2	3839,1	-
C_2'	08,2	2	34,0	- 5,1
C_3	2540,1	2u	3936,8	-
C_3'	43,8	1	31,1	- 5,1
C_3'''	46,7	1	26,6	- 5,1
D_2	2498,2	1	4002,8	-
D_2'	2501,5	1	3997,6	- 5,2
D_3	2499,2	1	4099,7	-
D_3'	42,3	1	94,5	- 5,2
D_3''	45,4	0	89,3	- 5,2
D_4	2382,8	0u	4196,7	-
D_4'	85,6	0u	91,8	- 4,9
D_4''	88,7	0u	86,3	- 5,5

Was die Intensität in den Querserien betrifft, so hat das zweite Glied gewöhnlich eine höhere Intensität als das erste. Aus diesem Grunde fehlt wohl auch B_4, da B_4' schon äußerst schwach ist.

Die Banden, die bis jetzt angeführt sind, bilden das Gerüst des Spektrums. Alle Banden ordnen sich ihnen unter. Es geht nämlich von jedem Glied der Längs- und Querserien zu größeren Wellenlängen hin eine sogen. Gruppe aus, die aus vier Gliedern besteht, welche untereinander die Differenz der Schwingungszahlen 6,5 haben (die Differenz schwankt zwischen 6 und 7). Der Intensitätsabfall innerhalb der einzelnen Gruppen vollzieht sich ziemlich schnell. Es war nicht immer möglich, die Gruppen vollständig aufzustellen; oft konnte man nur 2—3 Glieder erkennen, besonders dort, wo sich die Längsserien überlagern. Das letzte Glied ist ge-

wöhnlich schwer zu finden, da es kurz vor dem Anfang der neuen Gruppe liegt. Bei den Längsserien A_1, B_1, D_1, wo die Verhältnisse einfacher liegen, habe ich den Verlauf der Gruppen im ersten Teil angegeben. Gerade den Verlauf der Gruppen festzustellen, bleibt den Aufnahmen bei größerer Dispersion vorbehalten. Wenn man nämlich in den Spektren breite Banden sieht, so sind es wahrscheinlich Bandenkomplexe, die bei größerer Dispersion sich in einzelne Banden auflösen werden. Aus diesem Grunde findet man so manche Bande nicht, die man auf Grund der Gesetzmäßigkeit vermutet. — Damit sind aber noch längst nicht alle Banden in die einzelnen Gruppen untergebracht. Es gibt noch einige stark hervortretende Banden, bei denen die Differenz der rez. A.-E. angenähert 97 ist.

I.	2589,8	7	3861,3	-
	2526,4	1	3958,2	- 96,9
	2465,8	0	4055,4	- 97,2
II.	2603,5	2	3840,9	-
	2538,8	1 u	3938,8	- 97,9

Ob ich die hier aufgestellten Banden als Glieder zweier Längsserien auffassen soll, erscheint mir zweifelhaft. In der ersten Serie ist allerdings beim zweiten und dritten Glied eine Querserie vorhanden. In der zweiten Serie dagegen fehlt sie. Eine Entscheidung darüber, ob es Längsserien sind oder nicht, kann man erst treffen, nachdem man bei Aufnahmen größerer Dispersion festgestellt hat, ob von den Banden tatsächlich Querserien und Gruppen ausgehen, analog den Verhältnissen bei allen anderen Gliedern der Längsserie des Spektrums. Man sieht also, daß in der Struktur des Fluorbenzolspektrums noch manche Tatsachen unaufgeklärt sind. Das Charakteristische des Spektrums ist aber, daß die Längsdifferenz = 97, die Querdifferenz ≐ 5 und die Gruppendifferenz = 6,5. Aus diesen Daten wird man das Fluorbenzolspektrum aufbauen können. Ich werde in einiger Zeit selbst das Fluorbenzolspektrum am Gitter untersuchen, um den Bau des Spektrums vollständig klarlegen zu können.

Von den Vergrößerungen ist die erste eine Aufnahme bei -2^0 C und 1 cm Schicht, die zweite eine bei 1^0 C und 3 cm Schicht. Es folgt nun eine Zusammenstellung der Längs- und Querserien des Spektrums.

Fluorbenzol.

A_5	A_4	A_3	A_2	A_1
4170,7 (ou)	4073,6 (1)	3976,6 (2)	3879,6 (8)	3782,7 (10)
65,6 (ou)	68,8 (2)	71,8 (4)	74,6 (9)	
60,4 (ou)	63,6 (2)	66,6 (3)		

B_5	B_4	B_3	B_2	B_1
—	4053,6 (0)	3956,4 (2)	3859,5 (8)	3762,5 (5)
4146,0 (ou)	48,9 (2)	51,7 (3)	54,4 (6)	
41,1 (ou)	43,9 (2)	46,6 (2)		

C_5	C_4	C_3	C_2	C_1
—	—	3936,8 (1 u)	3839,1 (2)	3741,9 (1)
—	—	31,1 (1)	34,0 (2)	
—	—	26,6 (1)		

D_4	D_3	D_2	D_1
4196,7 (ou)	4099,7 (1)	4002,8 (1)	3905,9 (4)
91,8 (ou)	94,5 (1)	3997,6 (1)	
86,3 (ou)	89,3 (0)		

Benzaldehyd. Das Spektrum von Benzaldehyd ist weniger bandenreich. Die Banden sind breit und unscharf, daher ist das Spektrum nicht so eindrucksvoll, wie das von Fluorbenzol. Dieses Spektrum besitzt nur zwei Längsserien, mit der Längsdifferenz 95,3 (Mittelwert). Die Intensität in der Längsserie nimmt nach kürzeren Wellenlängen hin ab.

A_1	2840,1	10	2521,0	-
A_2	2764,4	8	3616,5	- 95,5
A_3	2694,1	3u	3711,8	- 95,3
A_4	2626,8	ou	3806,8	- 95,1

Die zweite Längsserie ist folgende:

B_1	2807,5	9	3561,8	-
B_2	2733,8	4su	3657,1	- 95,3
B_3	2665,2	2u	3752,5	- 95,4
B_4	2598,8	osu	3847,9	- 95,4

Was die Querserien betrifft, so treten sie beim zweiten Gliede der Längsserie zuerst auf. Sie bestehen aber in diesem Spektrum nur aus zwei Gliedern. Die Querserien sind folgende:

A_2	2764,4	8	3616,5	-
A_2'	76,6	5	01,5	- 15,0
A_3	2694,1	3u	3711,8	-
A_3'	2705,5	3u	3696,4	- 15,4
A_4	2626,8	osu	3806,9	-
A_4'	37,7	osu	91,4	- 15,5

B_2	2733,8	4u	3657,1	
B_2'	45,9	4	41,7	15,4
B_3	2665,2	2u	3752,5	
B_3'	75,8	2u	36,9	15,6
B_4	2498,8	osu	3847,9	
B_4'	2609,1	osu	32,7	15,2

Die Querdifferenz beträgt also 15,3 (Mittelwert). In diesem Spektrum ist das zweite Glied der Querserie entweder genau so hell als das erste Glied oder weniger hell. Nur das Glied B_3' ist heller als B_3.

Den Bau der Gruppen festzustellen war hier nicht möglich, da die Banden, die sich den Hauptbanden unterordnen, äußerst unscharf waren und die Intensität Null hatten. — Wenn man die Vergrößerung betrachtet, so treten noch sechs Banden hervor, die sich vielleicht zu Duplets anordnen lassen.

I.	2785,4	2u	3590,1	
	96,6	3su	75,7	14,4
II.	2714,5	1u	3683,9	
	23,7	1su	71,4	12,4
III.	2646,4	osu	3778,7	
	57,0	osu	63,6	15,1

Die Differenz der rez. A.-E. dieser Dublets ist nicht konstant (14,4, 12,4, 15,1). Aber es sind äußerst unscharfe Banden, vielleicht Bandenkomplexe, so daß die eigentlichen Hauptbanden nicht zum Vorschein kommen. Die drei Dublets stehen annähernd in der Längsdifferenz des Benzaldehydspektrums (91,8, 94,8 ebenfalls recht ungenau) zueinander. Man könnte also denken, die Banden $\lambda = 2785,4$, 2714,5 und 2646,4 seien die zweiten, dritten und vierten Glieder einer Längsserie. Die Banden $\lambda = 2796,6$, 2723,7 und 2657,0 wären dann als Glieder einer Querserie aufzufassen. Es fehlt aber das erste Glied dieser Längsserie. Man kann also keine eindeutige Entscheidung über die Zusammengehörigkeit dieser drei Bandenpaare treffen. — Die hellen Streifen, die bei $\lambda = 2660$ und 2652 auf den Vergrößerungen auftreten, sind umgekehrte Aluminiumlinien, deren mehrere in diesem Wellenlängenbereich vorhanden sind. — Für das Benzaldehydspektrum ist also charakteristisch, daß die Längsdifferenz 95,3, die Querdifferenz 15,3 ist, analog den Ver-

hältnissen bei anderen ungesättigten Monoderivaten des Benzols. — Die Vergrößerung ist eine Aufnahme bei 85—90° C. und 5 cm Schichtlänge. — Es folgt wieder eine Zusammenstellung der Längs- und Querserien des Spektrums.

Benzaldehyd.

A_4	A_3	A_2	A_1
3806,9 (osu)	3711,8 (3u)	3616,5 (8)	3521,0 (10)
3791,4 (osu)	3696,4 (3u)	01,5 (5)	

B_4	B_3	B_2	B_1
3847,9 (osu)	3752,5 (2u)	3657,1 (4su)	3561,8
32,4 (osu)	36,9 (2u)	41,7 (4)	

III	II	I
3778,7 (osu)	3683,9 (1)	3590,1 (2u)
63,6 (osu)	71,4 (1su)	75,7 (3u)

Benzonitril. Das Spektrum von Benzonitril zeigt einen übersichtlichen Bau. Es treten die Hauptbanden, die das Gerüst des Ganzen bilden, deutlich hervor. In diesem Spektrum sind drei Längsserien vorhanden. Die Längsdifferenz ist 94,0 (Mittelwert).

A_1	2737,1	10	3653,5	-
A_2	2668,6	9	3747,2	- 93,7
A_3	2603,3	5	3841,2	- 94,0
A_4	2541,3	ou	3934,9	- 93,7

Weitere Längsserien sind folgende:

B_1	2699,5	8	3704,3	-
B_2	2632,6	4u	3798,5	- 94,2
B_3	2569,0	ou	3892,5	- 94,0
C_1	2651,7	7u	3771,7	-
C_2	2586,8	2	3865,7	- 94,0
C_3	2525,3	ou	3959,9	- 94,2

Die Intensität der einzelnen Glieder der Längsserie nimmt zu kürzeren Wellenlängen ständig ab.

Querserien treten nur bei der Längsserie A auf. Sie beginnen bei dem zweiten Gliede der Längsserie und bestehen nur aus zwei Gliedern. C und B sind sog. einfache Längsserien; das Anilinspektrum weist ebenfalls einfache Längsserien auf. Es folgen nun die Querserien:

A_2	2668,6	9	3747,2	-
A_2'	85,6	8	23,5	- 23,7
A_3	2603,3	5	3841,2	-
A_3'	19,5	5	17,7	- 23,5
A_4	2541,3	ou	3934,9	-
A_4'	56,6	1u	11,4	- 23,5

Die Querdifferenz ist 23,6 (Mittelwert). Sie ist erheblich viel größer als bei anderen Monoderivaten. Bei den Substituenten OH und NH_2 ist die Querdifferenz 15,2 resp. 15,7. Bei dem Substituenten OCH_3 steigt sie auf 19,8 und bei CN endlich auf 23,6.

Der Bau der einzelnen Gruppen tritt hier sehr deutlich hervor. Es besteht jede Gruppe aus drei Gliedern mit der Differenz der rez. A.-E. 4,0 (Mittelwert). Der Verlauf der ersten drei Gruppen A_1, B_1, C_1 ist im ersten Teil der Arbeit angegeben. Hinter den ersten Gruppengliedern folgen nun weitere Banden, die sehr unscharf sind und sich daher in die Gesetzmäßigkeit nicht einordnen ließen. — Charakteristisch für das Spektrum von Benzonitril ist das Auftreten von sehr hellen Vorbanden. Sie liegen um 2,8 rez. A.-E. (Mittelwert) vor den Hauptbanden. Auch bei anderen Derivaten treten die Vorbanden so deutlich hervor und liegen so weit von den Hauptbanden entfernt. Bei der zweiten und dritten Gruppe kommen sie auf der Vergrößerung sehr deutlich zum Ausdruck. Für das Spektrum von Benzonitril ist charakteristisch, daß die Längsdifferenz = 94,0, die Querdifferenz = 23,6 und die Gruppendifferenz = 4,0. Die Vergrößerung ist eine Aufnahme, die bei 55° C. und 10 cm Schichtlänge erhalten wurde. — Es folgt von Benzonitril ebenfalls eine Zusammenfassung der Längs- und Querserien.

Benzonitril.

A_4		A_3		A_2		A_1
3934,9 (ou)		3841,2 (5)		3747,2 (9)		3653,5 (10)
11,4 (1u)		17,5 (5)		23,5 (8)		
	B_3		B_2		B_1	
	3892.5 (ou)		3798,5 (4u)		3704,3 (8)	
C_3		C_2		C_1		
3959,9 (ou)		3865,7 (2)		3771,7 (7)		

Benzylalkohol und Benzyläthyläther. Über die Gesetzmäßigkeit in diesen Spektren ist nicht viel zu sagen. Wir sehen

fünf breite Bänder auftreten, und wenn wir ihre ultravioletten Kanten aufstellen, so sehen wir, daß sie eine konstante Differenz der Schwingungszahlen aufweisen. Die Differenz der rez. A.-E. läßt schließen, daß die Spektren von ungesättigten Monoderivaten des Benzols herrühren; aber wie diese Längsdifferenz einmal mit dem Molekel $C_6H_5CH_2OH$ dann mit dem Molekel $C_6H_5CH_2—O—C_2H_5$ in Verbindung steht, darüber läßt sich noch nichts aussagen. Die Querdifferenz, wenn sich eine solche aufstellen ließe, würde vielleicht darüber Aufschluß geben. Wir finden also im Spektrum von Benzylalkohol resp. Benzyläthyläther eine Längsserie bestehend aus fünf resp. drei Gliedern. Die Längsdifferenz ist 94,0. Die Serie ist schon im ersten Teil erwähnt.

Benzoesäure. Hier läßt sich ebenfalls nur eine Längsserie mit zwei Gliedern aufstellen. Die Längsdifferenz beträgt 95,7.

Die Längsdifferenz in diesen drei letzten Spektren ist noch absolut nicht genau, infolge der sehr unscharfen Bänder, aus denen die drei Spektren bestehen.

Um die Ergebnisse meiner Arbeit zusammenzufassen, stelle ich noch einmal die Tabelle von Witte auf, in welche nun die Daten für die von mir untersuchten Spektren eingeordnet sind.

Substitution	Längsdifferenz	Querdifferenz
Fl	97,0	5,0
Cl	96,5	3,3
CH_3	96,3	3,1
Br	95,8	2,8
COOH	95,7	?
NH_2	95,4	15,7
OCH_3	95,3	19,8
COH	95,3	15,3
CN	94,0	23,6
CH_2OH	94,0	?
$CH_2OC_2H_5$	94,0	?
OH	93,5	15,2
Benzol	92,2	—

Die Gesetzmäßigkeiten des Fluorbenzolsspektrums schließen sich an die der gesättigten Derivate an, die Gesetzmäßigkeiten in den anderen Spektren an die der ungesättigten Derivate. Ein Blick auf die Vergrößerungen läßt sogleich erkennen, ob wir das Spektrum eines gesättigten oder ungesättigten Derivates vor Augen haben, und zwar hauptsächlich aus der Größe der Querdifferenz.

Es sind durch diese Arbeit weitere Spektren von Monoderivaten des Benzols aufgefunden worden und ihre Gesetzmäßigkeiten in Verbindung gebracht mit denjenigen, welche Witte aufgestellt hat. Nachdem die Belichtungszeit durch günstigere elektrische Schaltungen stark herabgesetzt und für die einzelnen Spektren die günstigsten Versuchsbedingungen ermittelt worden sind, wird es nun leicht sein, diese Aufnahmen an einem Gitter größter Dispersion zu wiederholen, um eine größere Genauigkeit in der Bestimmung der Absorptionsbanden zu erzielen, um dadurch die gefundenen Gesetzmäßigkeiten bis zu den Banden geringster Intensität verfolgen zu können. Dann erst wird man in der Lage sein, die Abhängigkeit der Bandenabsorption von der elektro-atomistischen Struktur des Molekels zu ergründen.

Es sei mir gestattet auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für sein stets wohlwollendes Entgegenkommen, dessen ich mich bei ihrer Ausführung erfreuen durfte.

Anmerkungen.

1) Witte, Dissertation Bonn, 1914.

2) Journal of Chemical Society. **87.** 1355. — Ley, Farbe und Konstitution, S. 98.

Bücherschau.

Photographische Literatur.

Geschichte. Josef Maria Eder, Quellenschriften zu den frühesten Anfängen der Photographie bis zum XVIII. Jahrhundert. Mit 5 heliographischen Porträten, 2 Lichtdrucktitelblättern und diversem Buchschmuck. 187 Seiten. Halle 1913, W. Knapp. Mk. 24.—. Da die Originaltexte der vom Verf. bei der Bearbeitung einer „Geschichte der Photographie“ benutzten Quellen zum Teil sehr schwer zugänglich sind, hat sich der Autor der dankenswerten Aufgabe unterzogen, die wichtigsten Quellenschriften in dem vorliegenden, glänzend ausgestatteten Werk zusammzustellen und durch eine Einführung sowie durch ergänzende Anmerkungen dem Verständnis der Leser näherzubringen. Den lateinischen Texten sind von F. Ritter von Schrott bearbeitete Übersetzungen beigegeben. Da der Inhalt dieser Quellenschriften nicht nur für den photographisch arbeitenden Forscher, sondern überhaupt für jeden historisch interessierten Chemiker und Physiker von größter Bedeutung ist, wird das schöne Werk sich einen ausgedehnten Leserkreis sichern.

Leitfäden der Photographie. **Otto Prelinger,** Die Photographie, ihre wissenschaftlichen Grundlagen und ihre Anwendungen. (Aus Natur und Geisteswelt, Bd. 414). 113 S. mit 65 Abb. Leipzig 1914, B. G. Teubner. Mk. 1,25. Die zweckmäßige und bei aller Kürze recht reichhaltige Anleitung unterscheidet sich von den meisten ähnlichen Schriften durch eine gründliche Berücksichtigung der wissenschaftlich-photographischen Literatur, die erfreulicherweise auch weitgehend zitiert wird. Die Abbildungen sind mit gutem Verständnis ausgewählt. — **Walter Block,** Grundlagen der Photographie. (Thomas' Volksbücher Nr. 88—90.) 108 Seiten mit 28 Abb. Leipzig, o. J. Th. Thomas. Mk. —,60. Der ganz elementar gehaltene kurze Abriß ist als erste Einführung gut zu gebrauchen; recht nützlich ist die Tabelle über die Beziehungen zwischen Brennweite, Gegenstandsweite, Bildweite und Bildgröße. — **Hugo Müller,** Die Mißerfolge in der Photographie und die Mittel zu ihrer Beseitigung. I. Teil: Negativverfahren. (Enzyklopädie der Photographie, Heft 7.) Vierte, verbesserte und vermehrte Auflage. 113 S. mit 8 Tafeln und 4 Figuren. Halle 1913. W. Knapp. Mk. 2.—. Die neue Ausgabe des wohlbekannten „photographischen Fehlerbuchs" wird allseitig freudig begrüßt werden und seinen bisherigen Interessentenkreis zweifelsohne vergrößern. — **Willi Warstat,** Die künstlerische Photographie. (Aus Natur und Geisteswelt, Bd. 410.) 80 S. mit einem Bilderanhang. Leipzig 1913, B. G. Teubner. Mk. 1,25. Die Geschichte der photographischen Kunst und das recht schwierige Gebiet der künstlerisch-photographischen Probleme werden mit Sorgfalt und Geschick dargestellt. — **G. Mercator,** Die photographische Retusche. (Enzyklopädie der Photographie, Heft 21). 3 Aufl. 73 S. Mk. 3.—. Die chemischen, mechanischen und optischen Hilfsmittel zur Retusche sowie das Kolorieren der Photographien werden von einem erfahrenen Fachmanne geschildert.

Photographische Chemie. **Lüppo-Cramer,** Das latente Bild. (Enzyklopädie der Photographie, Heft 78.) 66 S. mit 2 Abb. Halle 1911, W. Knapp. Mk. 3.60. **M. Andresen,** Das latente Lichtbild, seine Entstehung und Entwicklung. (Enzyklopädie der Photographie, Heft 83). 61 S. mit 4 Abb. Halle 1913, W. Knapp. Mk. 2.40. **Luis Guglialmelli,** Contribucion al estudio de la imagen latente fotografica. 127 S. Dissertation, Buenos Aires 1913. Die Tatsache, daß innerhalb kurzer Zeit drei größere Monographien über das latente Bild erschienen sind, zeigt das lebhafte Interesse an diesem eigenartigen Problem, das bereits in vielen wichtigen Untersuchungen behandelt wurde, wobei — wenn auch die Wege manches Mal in die Irre gegangen sind — doch bedeutsames Tatsachenmaterial gefördert worden ist. Zweifel und Kampf haben auch hier sich als wirksame Faktoren des Fortschrittes erwiesen. Daß zwei der erfolgreichsten Forscher auf dem Gebiet der photographischen Chemie ihre Anschauungen in Monographien niedergelegt haben, wird von allen Interessenten dankbar empfunden werden. — Reiches Material über diese Frage, wie auch überhaupt für die wissenschaftliche Photographie, enthalten auch die Berichte über den „V. Internationalen Kongreß für Photographie", herausgegeben von **Ch. Puttemans, L.-P. Clerc, E. Wallon.** 506 S. Brüssel 1912, E. Bruylant. —

Richard Bing, Über einige neue Isocyanine und deren Einwirkung auf Bromsilbergelatine. (Technische Studien, Heft 11.) 71 S. mit 21 Kurventafeln. Berlin 1914, G. Stalling. Mk. 4.50.

Positivverfahren, Reproduktionstechnik. **E. Goldberg,** Die Grundlagen der Reproduktionstechnik in gemeinverständlicher Darstellung. (Enzyklopädie der Photographie, Heft 80). 143 S. mit 49 Abb. und 4 farbigen Tafeln. Halle 1912, W. Knapp. Mk. 4.80. Während unsere Literatur keinen Mangel an Monographien über die einzelnen Reproduktionsverfahren aufwies, fehlte es an einer modernen, gemeinverständlichen Übersicht über dieses für unsere ganze Kultur hochwichtige Gebiet. Der wohlbekannte Verf. hat, gestützt auf eigene gründliche Erfahrung, diese Lücke aufs Beste ausgefüllt und damit den zahlreichen Interessenten unter Forschern, Graphikern und Buchhändlern einen schätzenswerten Dienst erwiesen. — Das gesamte Gebiet des Illustrationswesens behandelt eine lehrreiche Schrift von **L. P. Mosler,** Die moderne graphische Reproduktion. 52 S. mit 5 Fig. und 14 Tafeln. Jena 1911, Gustav Fischer. Mk. 2.—. — Ohne Zweifel ist ein Reproduktionsverfahren, das keines Objektivs und keiner Kamera bedarf, von großer Bedeutung für Historiker, Philologen u. a. Ein solches Verfahren stellt die Luminographie dar: Die zu kopierende Urkunde wird auf eine lichtempfindliche Schicht gepreßt und diese mit Hilfe einer phosphoreszierenden Platte durch die einseitig beschriebene Urkunde hindurch (F. J. Smith) belichtet; trägt das Dokument auf beiden Seiten Schriftzeichen oder dgl., so wird die Phosphoreszenzschicht auf die Rückseite der lichtempfindlichen Folie gelegt, so daß diese durch direkt hindurchtretendes und durch von der Urkunde reflektiertes Licht bestrahlt wird (Player). Die Einzelheiten dieser interessanten Prozesse sind ausführlich beschrieben in einer Schrift von **J. Peter** und **L. Vanino,** Die Luminographie. (Chemisch-technische Bibliothek, Bd. 343.) 62 S. mit 13 Abb. und 2 Fig. Wien o. J., A. Hartleben. Mk. 1.80.

Farbenphotographie. **J. Schneider,** Die Photographie in Naturfarben. (Der junge Techniker, Bd. 17.) 43 S. Leipzig o. J., Th. Gerstenberg. Mk. —.50. — **George Lindsay Johnson,** Photography in Colours. 243 S. mit vielen Tafeln und Abb. 3 sh 6 d. Eine gründliche, streng wissenschaftlich gehaltene Darstellung, die auch über den Kreis der Photographierenden hinaus das Interesse der Physiker u. a. erwecken wird. — **Adolf Jaiser,** Farbenphotographie in der Medizin. 122 S. mit 6 farb. Tafeln und 69 Abb. Stuttgart 1914, F. Enke. Mk. 6.—. Ein praktischer Ratgeber für gewöhnliche, mikrophotographische u. a. Farbenaufnahmen und deren Projektion. — **Farbenphotographie.** Eine Sammlung von Aufnahmen in natürlichen Farben. Herausgegeben von **Fritz Schmidt.** 12 Hefte mit je 5 farbigen Tafeln und farbig illustriertem Text. Subskriptionspreis Mk. 24 —. Der Herausgeber hat eine sorgfältig ausgewählte Serie von Autochromaufnahmen, die zum Teil von den Gebrüdern Lumière, zum Teil von Berufs- und Liebhaberphotographen zur Verfügung gestellt wurden, in Dreifarbendruck reproduzieren lassen. Die von namhaften Autoren verfaßten Texte geben eine allgemeinverständliche Anleitung zur Ausübung der Farbenphotographie. Das prachtvolle Werk ist

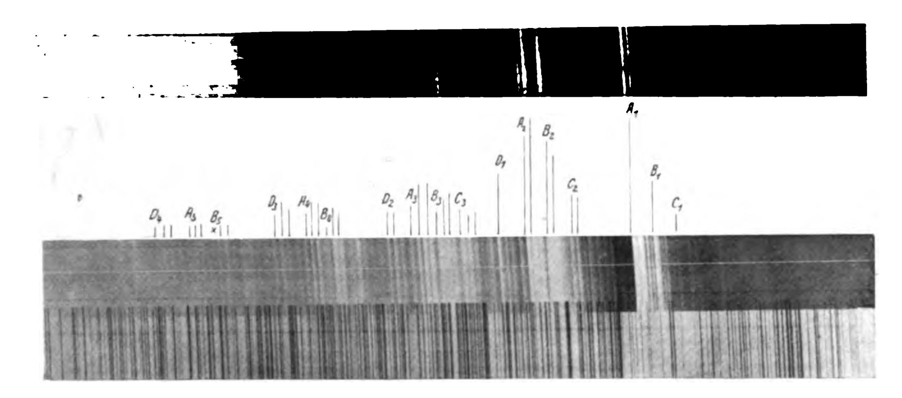
in künstlerischer wie in wissenschaftlich-technischer Hinsicht gleich wertvoll. — Nährstoffmangel-Erscheinungen unserer Kulturpflanzen. Herausgegeben vom **Kalisyndikat** Berlin 1914. Vortreffliche Dreifarbenaufnahmen mit erläuternden Texten.

Spezielle Aufnahmeverfahren. **H. Lloyd Hind** and **W. Brough Randles**, Handbook of Photomicrography. 292 S. mit 44 teils farbigen Tafeln, 85 Halbtonreproduktionen und 71 Abb. im Text. London o. J., G. Routledge. 7 sh 6 d. Mit großer Sorgfalt werden alle wichtigen Hilfsmittel für Mikrophotographie beschrieben und die einzelnen Aufnahmeverfahren erörtert, wobei die neueren Methoden (Dunkelfeldaufnahmen, Ultramikrophotographie. Metallographie, Kinematomikrographie u. a.) eingehende Berücksichtigung finden. Die Tafeln und Textabbildungen sind ausgezeichnet und sehr instruktiv. — Eine sehr interessante und für Biologen m. E. recht wertvolle Vorrichtung für automatisch wirkende chronoskopische Analyse des Nachtlebens von Tieren unter gleichzeitiger, ebenfalls automatisch ausgelöster photographischer Aufnahme schildert eine Schrift von **Hegendorf**, Der Terragraph. 180 S. mit 46 Abb. und 153 Terragrammen. Leipzig o. J., Th. Thomas. Mk. 2.—. Wir hoffen bald weiteres über die Ergebnisse der aussichtsreichen Studien des Verf. zu erfahren. Der Autor trägt mit Recht gewisse Bedenken gegen eine lateinisch-griechische Wortbildung „Terragraph“; auch ein Ersatz der Bezeichnung „Abtrittsbrett“ und „Abtrittsteller“ für das von den Tieren zwecks Kontaktherstellung zu bewegende Brett wäre erwünscht. Die beigefügten Abbildungen von in Freiheit lebenden Tieren stellen wertvolle Naturdokumente dar. — Der Kinematographie und der Projektion gewidmet ist eine neue Zeitschrift Film und Lichtbild; Stuttgart, Frankhsche Verlagshandlung. Mk. 2.— pro Jahrgang.

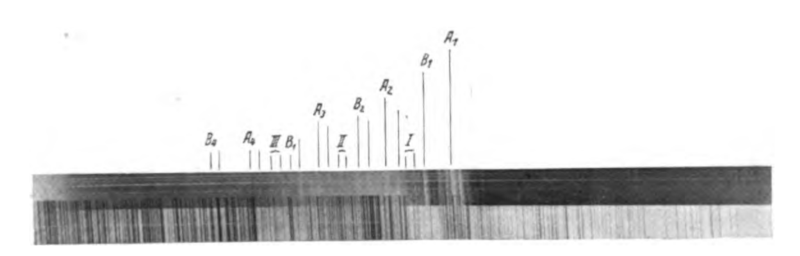
Verschiedenes. **K. Schwier**, Deutscher Photographen-Kalender. Weimar, Verlag der deutschen Photographen-Zeitung. Mk. 2.—. Ein außerordentlich reichhaltiges Nachschlagebuch. — **L. von Pfaundler**, Internationales Photographisches Lexikon in Ido, Deutsch, Englisch, Französisch und Italienisch. 30 S. Jena 1914, Gustav Fischer. Mk. 1.20. Das sorgfältig bearbeitete Wörterbuch wird bei der Lektüre fremdsprachlicher Abhandlungen und ganz besonders auf Reisen gute Dienste leisten. — **Adolf Eyermann**, Wesen und Inhalt des photographischen Urheberrechts. (Enzyklopädie der Photographie, Heft 84). 77 S. Halle 1914, W. Knapp. Mk. 2.70. — **Georg Schlenker**, Lebensbilder aus deutschen Mooren. 164 S. mit 124 Abb. Leipzig o. J., Th. Thomas. Mk. 2.75. — **H. Jantzen**, Niederländische Malerei im 17. Jahrhundert. (Aus Natur- und Geisteswelt, Bd. 373). 97 S. mit 37 Abb. Leipzig 1912, B. G. Teubner. Mk. 1.25. — **E. Hildebrandt**, Michelangelo. (Aus Natur und Geisteswelt, Bd. 392.) 108 S. mit 43 Abb Leipzig 1913, B. G. Teubner. Mk. 1.25. — Unser Leipzig, seine Bauten und Naturschönheiten. 64 S. mit zahlreichen Abb. Leipzig 1913, Verlag, Original und Reproduktion. Mk. 1.—.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

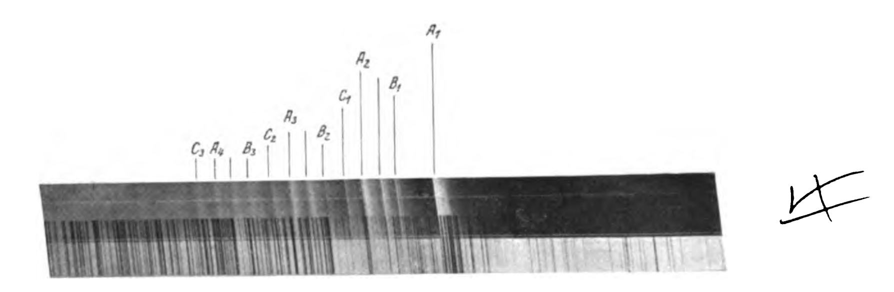
Vergrößerungen der
Spektren von Fluorbenzol, Benzaldehyd und Benzonitril.



a) Fluorbenzol.



b) Benzaldehyd.



c) Benzonitril.

Christine Straßer.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1915. Heft 10.

Über die Beziehung der natürlichen zur magnetischen Rotationsdispersion.

Von

Joseph Dahlen.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.[1])

G. Wiedemann[2]) machte im Jahre 1851 eingehende Untersuchungen über die Drehung der Polarisationsebene im elektromagnetischen Felde. Unter anderem fand er bei linksdrehendem französischen Terpentinöl, daß die magnetische Drehung der Polarisationsebene für die verschiedenen Wellenlängen der schon vorhandenen natürlichen proportional sei.

Die Drehung betrug für die Linien:

	C	D	E	b	F
$Rn =$	$22,5^0$	$29,4^0$	$39,25^0$	$41,1^0$	$48,7^0$
$Rm =$	$0,91^0$	$1,21^0$	$1,61^0$	$1,7^0$	$2,0^0$
$\frac{Rn}{Rm} =$	24,7	24,3	24,4	24,2	24,4

Der Quotient $\frac{Rn}{Rm}$ war also in diesem Falle nahezu konstant. Die kleinen Abweichungen kann man den Beobachtungsfehlern zuschreiben. Dieses Gesetz, dessen Gültigkeit Wiedemann eigentlich nur für die angegebene Substanz nachgewiesen hat, glaubt er auch auf die anderen optisch aktiven Körper anwenden zu können. Er spricht das Gesetz aus in der Abhandlung über die Drehung der Polarisationsebene durch den galvanischen Strom[3]): „Bei drehenden Substanzen wie bei Terpentinöl ist die Ablenkung der Polarisationsebene für die verschiedenen Farben proportional der schon durch die Substanz für sich hervorgerufenen Drehung der Polarisationsebene jeder einzelnen Farbe.“ An einer anderen Stelle[4]) erwähnt er, daß das genannte Gesetz nicht für alle natürlich drehenden Substanzen gültig sei, da bei einzelnen derselben die natürliche Drehung einen Wechsel des Vorzeichens aufweist, wenn man die Wellenlänge variiert,

während der galvanische Strom in ihnen für alle Farben die Drehung der Polarisationsebene nach derselben Seite hin bewirkt. Wiedemann gedenkt hier der natürlichen anomalen Rotationsdispersion in Substanzen, bei denen die magnetische Drehung der Polarisationsebene normal verläuft. Nun unterscheidet man bekanntlich zwei Arten von natürlicher anomaler Rotationsdispersion. Die eine Art kann durch Mischung von zwei Substanzen mit entgegengesetzter Drehung hervorgerufen werden, die andere tritt in der Nähe von Absorptionsstreifen auf. Ein Körper kann für eine bestimmte Stelle im Spektrum inaktiv sein; dann ist er im allgemeinen aus zwei Substanzen zusammengesetzt, von denen die eine für die betreffende Farbe ebenso stark nach rechts dreht wie die andere nach links, oder er besteht aus rechts- und linksdrehenden Molekülkomplexen, deren Drehvermögen sich für die bestimmte Wellenlänge aufhebt. Man hat nun gefunden, daß die magnetische Drehung bei Körpern der geschilderten Art keinen Wechsel des Vorzeichens aufweist. Daher schließt Wiedemann solche Substanzen von seiner Regel aus. Die Anomalie, welche durch Absorption hervorgerufen wird, ist von Wiedemann nicht erwähnt worden. Sie tritt sowohl bei natürlich drehenden Substanzen wie auch im Magnetfelde[5]) auf. Darmois[6]) glaubt, daß bei den von ihm untersuchten Substanzen die Absorption im Ultravioletten einen viel größeren Einfluß auf die natürliche Drehung ausübe als auf die magnetische. Experimentelle Untersuchungen in natürlich drehenden Substanzen über das Verhalten der natürlichen zur magnetischen Drehung in der Nähe von Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum sind meines Wissens bisher noch nicht unternommen worden.

Die Wiedemannsche Regel kann man demnach in folgenden Worten zusammenfassen: „In optisch aktiven Substanzen, die keine anormale Rotationsdispersion im ersten Sinne aufweisen wie Terpentinöl, ist die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene der bereits vorhandenen natürlichen proportional." Bezeichnet man die natürliche Drehung für die Wellenlängen λ_1, λ_3, $\lambda_2 \ldots$ mit n_1, n_2, $n_3 \ldots$ und die magnetische mit m_1, m_2, $m_3 \ldots$, so soll bei gleicher Feldstärke $n_1/m_1 = n_2/m_2 = n_3/m_3 \ldots$ konstant sein, ferner $n_1/n_x = m_1/m_x$, $n_2/n_x = m_2/m_x \ldots$ oder auch $\frac{n_1 - n_2}{m_1 - m_2} = \frac{n_1 - n_3}{m_1 - m_3} \ldots =$ konst. Dieses Gesetz wurde zuerst im Jahre 1903 von Disch[7]) an einer Anzahl Substanzen auf seine Gültigkeit geprüft. Er machte Messungen an deutschem und französischem Terpentinöl, Zitronenöl, Paraffinöl,

Valeriansäureäthyl und Quarz. Disch findet das Gesetz nur bei Quarz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler bestätigt. Bei allen anderen Substanzen erhielt er vom Gesetze abweichende Resultate. Während bei Wiedemann die Abweichungen für Rn/Rm von Rot nach Blau regellos sind, nimmt bei Disch der Quotient Rn/Rm systematisch zu. Diese Erscheinung erklärt er durch die Annahme von Molekülkomplexen, die eine andere Drehung aufweisen, als die Moleküle. Die natürliche Drehung der Moleküle ist also nach Disch proportional der magnetischen.

Die Untersuchungen von Disch wurden im Jahre 1909 von Darmois[8]) wiederholt. Er prüfte das Wiedemannsche Gesetz an physikalisch und chemisch genau definierten Substanzen, die er durch mehrfache Kristallisation und Destillation der ursprünglichen Substanz erhielt. Als Versuchsobjekte dienten Terpentinöl, Zitronenöl, Borneol und verschiedene Kampferarten. Alle genannten Körper wichen von dem Gesetze ab. Die magnetische Rotationsdispersion ist bei sämtlichen von ihm untersuchten Substanzen fast gleich, während die Beträge der natürlichen voneinander verschieden sind.

Darmois führt auch die Tatsache gegen das Wiedemannsche Gesetz ins Feld, daß bei einigen Substanzen die natürliche Rotationsdispersion anomal ist, während die magnetische normal bleibt. Dies scheint mir allerdings unberechtigt, da ja schon Wiedemann, wie vorher bemerkt, solche Substanzen als Ausnahmen vom Gesetze betrachtete. Die Anomalien, welche Disch bei Diäthyltartrat und amerikanischem Terpentinöl fand, erklärte er ebenfalls mit der Annahme von Molekülaggregaten.[9])

Mit Ausnahme des Quarzes haben beide Forscher nur organische Flüssigkeiten und Lösungen zu ihren Untersuchungen verwandt. Es zeigte sich, daß bei allen diesen organischen Substanzen in Wirklichkeit das Wiedemannsche Gesetz nicht gültig ist, d. h. daß für diese Substanzen die natürliche Drehung von einem anderen Gesetze abhängig ist als die magnetische. Dagegen hat man bei Quarz gefunden, daß dieselben Gesetze, die zur Berechnung der natürlichen Rotationsdispersion dienen können, auch zur Berechnung der magnetischen verwandt werden können, mit anderen Worten, daß das Wiedemannsche Gesetz für Quarz Gültigkeit hat.

Disch erklärt die Übereinstimmung des Quarzes mit dem Gesetze durch die optische Reinheit des Quarzes, während Darmois

sie als zufällig betrachtet, da ja in allen von ihm dargestellten reinen Substanzen das Gesetz nicht gilt.

In dieser Schlußreihe befindet sich nun meines Erachtens eine Lücke. Es erscheint, auch wenn man von allen Hypothesen über den Mechanismus der magnetischen und der natürlichen Drehung absieht, a priori noch möglich, daß man verschiedene Arten von Drehungen unterscheiden muß, und daß z. B. der Quarz und andere ähnliche Kristalle eine Gruppe von Körpern bilden, bei denen die Wiedemannsche Regel in Strenge gilt, während sie für andere wie z. B. organische Lösungen und Flüssigkeiten keine Gültigkeit hat. Hierzu paßt, daß man die Drehung der Polarisationsebene in Quarz als einen von der Drehung in den meisten organischen Verbindungen wesentlich verschiedenen Hergang ansehen muß. Die natürliche Drehung in Lösungen und Flüssigkeiten ist eine molekulare, d. h. sie wird von dem Aufbau des chemischen Moleküls bedingt, während in Quarz und anderen Kristallen die Drehung als von der Kristallstruktur, d. h. vom physikalischen Molekül abhängig anzunehmen ist, falls man sich vorstellt, daß die Bausteine des Kristalls, die sogen. Kristall- oder physikalischen Moleküle, aus mehreren chemischen Molekülen zusammengesetzt sind. Bei der Auflösung des Kristalls in seinem Lösungsmittel zerfällt das Kristallmolekül in die chemischen Moleküle, und hiermit schwindet auch das Drehvermögen der Substanz, falls nicht auch das chemische Molekül für sich dreht. Freilich wird in diesem Falle die Kristallstruktur von der Asymmetrie des Moleküls beeinflußt. Denn nach einem Satze von Pasteur kristallisieren alle natürlich drehenden Substanzen in enantiomorphen Formen. Die linksdrehenden Moleküle bilden linksdrehende und die rechtsdrehenden bilden rechtsdrehende Kristalle. Auf diese Weise läßt sich z. B. durch Sonderung der rechts und linksdrehenden Kristalle eine rein rechtsdrehende oder eine rein linksdrehende Substanz herstellen. Bei Kristallen, die in Lösung inaktiv sind, bei denen also das Drehvermögen nicht von der Asymmetrie im Molekül herrührt, wie z. B. bei Quarz, können Abweichungen vom Wiedemannschen Gesetze nicht durch Bildung von Molekülkomplexen erklärt werden.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang der beiden Arten von Drehungen an einer Reihe von Körpern zu prüfen, die den verschiedensten Klassen entnommen waren. Ausgeschlossen habe ich die Lösungen wegen der überaus komplizierten Verhältnisse,

die sie darbieten. Neben einer Reihe organischer Körper, die ich schon wegen des Zusammenhangs mit früheren Messungen herangezogen habe, richtete ich in erster Linie meine Aufmerksamkeit auf Kristalle, die natürlich aktiv sind ohne in Lösung ein Drehvermögen zu besitzen, da bei ihnen der größte Gegensatz zu den natürlich drehenden Flüssigkeiten anzunehmen ist, und ersichtlich die Kristallstruktur das entscheidende Moment sein muß.

Den untersuchten Wellenlängenbereich habe ich auf das sichtbare Spektrum beschränkt, wenn es gewiß auch in den Fällen, wo eine Parallelität bei den Drehungen besteht, von Interesse wäre, einen möglichst großen Bereich zu untersuchen.

1. Auswahl und Herstellung der Untersuchungsobjekte.

Beim Aussuchen der Kristalle habe ich mich auf optisch isotrope Kristalle, die dem regulären Kristallsystem angehören und optisch einachsige, die dem hexagonalen und tetragonalen System angehören, beschränkt, da bekanntlich Messungen der Drehung in optisch zweiachsigen Kristallen nicht erfolgreich mit der von mir benutzten Halbschattenmethode vorgenommen werden können.

In der nachstehenden Tabelle gebe ich Kristalle an, bei denen bisher natürliches Drehvermögen erkannt worden ist. Die Aufzählung erfolgt nach den Kristallsystemen. Es ist jedesmal, wo es gemessen ist, das Drehvermögen für Na-Licht angegeben und mit α_D bezeichnet.[10]

Reguläres System.

(Tetartoëdrische Hemiëdrie.)

	α_D
Natriumchlorat	3,16°
Natriumbromat	2,12°[12]
Natriumsulfantimoniat	2,25°[11]
Uranylnatriumacetat	1,48°

Hexagonales System.

(Hemimorphe Tetartoëdrie.)

Ammoniumlithiumsulfat	—
Kaliumlithiumsulfat	3,44°

	α_D
Rubidiumlithiumsulfat	—
Kaliumsulfat-Lithiumchromat	1,93°

(Trapezoëdrische Hemiëdrie.)

Weinsaures-Antimonoxyd-Cinchonin . .	9,79°

(Trapezoëdrische Tetartoëdrie.)

Quarz	21,72°
Zinnober	ca. 549°
Bleidithionat	5,45°
Kaliumdithionat	8,19°
Calciumdithionat	2,08°
Strontiumdithionat	2,8°
Cäsiumdithionat[13])	—
Rubidiumdithionat	—
Cäsiumtartrat	—
Rubidiumtartrat	10,2°
Benzil	24,8°
Laurineenkampfer	0,65°
Matikokampfer	2,07°
Patchoulikampfer	1,325°

(Ogdoëdrie.)

Natriumperjodat	23,3°

Tetragonales System.

(Trapezoëdrische Hemiëdrie.)

Guanidinkarbonat	14,58°
Strychninsulfat	13,25°
Äthylendiaminsulfat	15,5°
Diacetylphenolphtaleïn	19,7°
Zinkbimalat	3,02°
Coridin	13,15°[14])
Sulfobenzoltrisulfid	—
Sulfotoluoltrisulfid	—

Auch eine Anzahl optisch zweiachsiger Kristalle besitzen in der Richtung der Binormalen die Eigenschaft, die Polarisationsebene zu

drehen. Das Drehvermögen an von Natur optisch zweiachsigen Kristallen wurde zuerst von Pocklington[15]) nachgewiesen. Er untersuchte Rohrzucker und Seignettesalz.

Andere Beobachtungen über die natürliche Drehung der Polarisationsebene in optisch zweiachsigen Kristallen sind von Dufet[16]) gemacht worden.

Nachfolgend sind die von ihm untersuchten Kristalle aufgezählt.

Rhombisch hemiëdrische Kristalle:

	α_D
Seignettesalz	$-1,35^0$
Magnesiumsulfat	$+2,6^0$
Natriumphosphat	$-4,45^0$
d-methyl-a-glukosid	$-4,4^0$
Ammoniak-Seignettesalz	$+1,55^0$

Monoklin-hemimorphe Kristalle:

Weinsäure, $\alpha_D + 11,4^0$ (für beide Binormalen)
Rhamnose, $\alpha_D =$ Bin. I. $+ 12,9^0$; II. $+ 5,4^0$
Rohrzucker, $\alpha_D =$ Bin. I. $- 6,4^0$; II. $+ 2,20$[17]).

Von den angegebenen Kristallen mit Drehvermögen konnte ich zu meinem Zwecke nur solche verwenden, von denen es feststand, daß sie in amorphem Zustande die Polarisationsebene nicht drehen. Zu diesen gehören zunächst sämtliche anorganischen Kristalle. Von den organischen drehen einige auch in gelöstem Zustande die Polarisationsebene des Lichtes wie z. B. Strychninsulfat und Kampfer, bei anderen ist dies nicht mit Sicherheit festgestellt.

Die Herstellung der zu untersuchenden Präparate war mit ziemlich großen Schwierigkeiten verbunden und nahm längere Zeit in Anspruch. Die Substanzen, die ich von den Firmen Kahlbaum & Merck bezogen habe, wurden meist in Wasser gelöst. Im allgemeinen stellte ich zunächst eine bei etwas höherer Temperatur als die des Kristallisationsraumes gesättigte Lösung her. Aus dieser schieden sich bald kleine Kristalle aus. Die am besten ausgebildeten Individuen wurden einer bei der Temperatur des Kristallisationsraumes gesättigten Lösung eingeimpft, in der sie solange verblieben bis sie die nötige Größe erreicht hatten. Von den so erzielten Kristallen waren in der Regel nur wenige zur weiteren Verarbeitung geeignet, da viele sich schon äußerlich als Zwillinge kennzeichneten oder Sprünge und Einschlüsse zeigten.

Äußerlich fehlerfreie Kristalle wurden auf einer matten Glasscheibe zu planparallelen Platten geschliffen — die regulären nach beliebiger Richtung, die optisch einachsigen senkrecht zur optischen Achse. Sodann wurden die Schliffe auf einem über eine nicht mattierte Glasplatte gezogenen Seidenbande mittels Türkischrot poliert. Nachdem die Dicke der Platten mit einer Genauigkeit von 0,01 mm festgestellt war, wurden sie zur Erhaltung der Politur mit Canadabalsam zwischen zwei Deckgläschen gekittet. Die so hergestellten Präparate zeigten infolge beim Schleifen erlittenen Drucks oder anderer Umstände häufig geringe Doppelbrechung und waren dann nicht zur Messung mit dem Halbschattenapparat geeignet. Der Canadabalsam mußte in einer möglichst dünnen Schicht aufgetragen werden, da er die Polarisationsebene im Magnetfelde ziemlich stark dreht.

Die magnetische Drehung der Deckgläschen und der beiden Kittstellen wurde dadurch ermittelt, daß ich zunächst die Drehung in einem Quarzplättchen feststellte, sodann das Quarzplättchen mit Canadabalsam zwischen zwei Deckgläschen einkittete und die Zunahme der Drehung maß. Dieser Wert wurde bei allen mit Deckgläschen versehenen Präparaten abgezogen. Der Umstand, daß die Kittstellen bei den verschiedenen Präparaten von etwas verschiedener Dicke waren, gab Veranlassung zu kleinen Fehlern, die wegen der geringen Dicke, der von mir verwandten Präparate, bei einer Bestimmung der absoluten magnetischen Drehung von Bedeutung gewesen wären.

Auf die angegebene Weise gelang es mir, Kristalle von folgenden Substanzen herzustellen: Natriumchlorat, Natriumbromat, Essigsaures-Uranylnatrium, Natriumsulfantimoniat (Schlippesches Salz), Bleidithionat, Strontiumdithionat, Kaliumdithionat, Natriumperjodat, Benzil, Guanidinkarbonat und Äthylendiaminsulfat. Zur Messung im Halbschattenapparat geeignete Präparate stellte ich nur her von Natriumchlorat, Natriumbromat, Natriumsulfantimoniat und den Dithionaten des Strontiums, Bleis und Kaliums. Die Kristalle der anderen Substanzen fielen entweder zu klein aus oder zeigten zu viele Sprünge und Einschlüsse, daß sie zur weiteren Verarbeitung nicht dienen konnten.

2. Versuchsanordnung und Vorversuche.

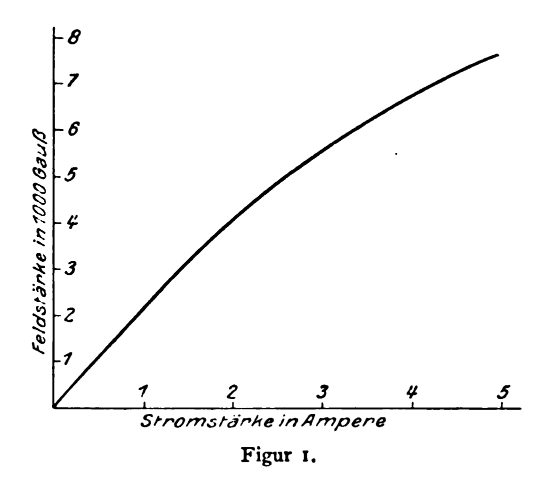
Zur Messung der Drehung diente ein Lippich-Landoltscher Halbschattenapparat von Schmidt und Hänsch mit dreiteiligem

Gesichtsfelde. Der Polarisator besteht aus zwei feststehenden Lippichschen Halbprismen und einem dahinter montierten größeren Glanschen Prisma, welches durch einen Hebel drehbar ist, so daß der Halbschattenwinkel verändert werden kann. Die Einstellungen geschehen auf gleiche Dunkelheit. Je kleiner der Halbschattenwinkel war, desto genauer wurden die Ablesungen. Gleichzeitig mit dem Halbschattenwinkel nimmt auch die Helligkeit des Gesichtsfeldes ab. Es mußte also eine Stellung ausgesucht werden, bei der der Halbschattenwinkel möglichst klein war und das Gesichtsfeld bei der gegebenen Lichtquelle noch eben die zur Beobachtung nötige Helligkeit besaß. Der Versuch zeigte, daß bei den meisten von mir verwandten Lichtquellen ein Halbschattenwinkel von 5^0 der geeignetste war. Bei vollkommen durchsichtigen Präparaten und besonders heller Lichtquelle konnte ich mit dem Halbschattenwinkel bis auf 3^0 herabgehen; ebenso mußte ich in manchen Fällen wegen der Dunkelheit des Gesichtsfeldes den Halbschattenwinkel bis zu 8^0 vergrößern.

Das analysierende Nicolsche Prisma ist mit dem Fernrohr und dem Teilkreis fest verbunden und konnte mittels eines Hebels gedreht werden. Die genaueren Einstellungen geschehen mittels einer Mikrometerschraube. Ein an der Seite befindlicher Nonius, der mit einem Glühlämpchen beleuchtet wurde, erlaubte Ablesungen mit einer Genauigkeit von $0{,}01^0$.

Zwischen Analysator und Polarisator des Halbschattenapparates hatte ich einen kleinen Du Boisschen Halbringelektromagneten mit durchbohrten Kegelstutzpolen von 4 mm Öffnung aufgebaut. Der Polabstand konnte variiert werden. Da keines meiner Präparate eine Dicke von 0,5 cm erreichte, so war ein Polabstand von 1 cm vollkommen genügend, um die Kristallplatten bequem zwischen den Polen anbringen zu können. Bei den meisten Messungen wurde der Magnet mit einem Strome von 5 Ampere belastet. Zur Messung der Stromstärke diente ein im Nebenschluß eingeschaltetes Milliamperemeter. Damit der Magnet bei der Umschaltung des Stromes nicht durch den entstehenden Induktionsstrom beschädigt wurde, war er überbrückt. Ehe die Umschaltung vorgenommen wurde, wurde zunächst der Widerstand vergrößert, dann der Magnet in den Nebenschluß geschaltet, so daß bei der Umschaltung der Induktionsstrom im Magneten ganz gering war. Die Feldstärke betrug bei dem Polabstande von 1 cm und der Stromstärke von 5 Ampere ca. 8000 Gauss. Sie wurde gemessen mittels der Drehung der Polarisationsebene für

Na-Licht in H_2O und Quarz nach der Formel $a = \omega H l$, wo a die Drehung in Winkelminuten, ω die Verdetsche Konstante für eine bestimmte Wellenlänge, H die Feldstärke in Gauss und l die Dicke der durchstrahlten Substanz in cm bedeutet. Nachstehende Tabelle (Figur 1) zeigt die Abhängigkeit der Feldstärke von der Stromstärke bei dem genannten Polabstande.



Figur 1.

Wenn der Strom durch den Magneten geschickt wurde, so erwärmte sich dieser im Anfange ziemlich stark, und mit der Temperatur des Magneten änderte sich auch die Feldstärke. Bevor ich die Messungen begann, mußte ich eine Zeitlang warten, bis die Temperatur im Magneten ungefähr konstant geworden war. Dieses geschah etwa nachdem der Strom von 5 Ampere eine Stunde lang durch den Magneten gegangen war. Die Temperatur zwischen den Polen blieb dann während einer Messung konstant und betrug ca. 25°.

Ungefähr dieselbe Temperatur hatten dann auch die zur Messung zwischen den Polen angebrachten Kristallplatten. Zur Kontrolle der Temperatur war dauernd zwischen den Polen ein Thermometer angebracht. Sämtliche Messungen beziehen sich auf die Temperatur von 25°.

Da es bei meinen Messungen nicht auf die absolute magnetische Drehung der Polarisationsebene ankam, so nahm ich an, daß unter gleichen Umständen (gl. Stromstärke, Temperatur des Magneten, Polabstand usw.) während der Messungen an einer Kristallplatte die Feldstärke sich nicht ändere, und habe deshalb bei den späteren Messungen die Bestimmung der Feldstärke nicht jedesmal wiederholt.

Die Senkrechtstellung der Kristallplatten zu dem Lichtstrahl wurde auf folgende Weise bewirkt. Zunächst blendete ich aus der Mitte des in den Apparat eintretenden parallelen Lichtbündels einen feinen Strahl aus; sodann brachte ich zwischen den Polen des Magneten eine planparallele Glasscheibe, die in der Mitte durchbohrt war, so an, daß sie um den einfallenden Strahl als Achse drehbar war. Gegen die Durchbohrung der Glasscheibe wurde ein Spiegel geklebt, welcher den auffallenden Lichtstrahl reflektierte. Es wurde nun solange an der Glasscheibe reguliert, bis der Lichtstrahl in sich selbst reflektiert wurde, was ich an einem außerhalb des Apparates angebrachten Schirme beobachten konnte. Gegen die so zum Lichtstrahl senkrecht gestellte Glasscheibe wurde die Kristallplatte gekittet. Um nun noch kleine Fehler in der Senkrechtstellung zu kompensieren, wurde die Scheibe während der Messung einigemal um 45^0 gedreht.

Als Lichtquelle diente hauptsächlich eine Quarzquecksilberbogenlampe von Heraeus, die mit Gleichstrom von 220 Volt Spannung und einer Stromstärke von ungefähr $2^1/_2$ Ampere betrieben wurde.

Von den Quecksilberlinien benutzte ich die blaue von der Wellenlänge 435,8 $\mu\mu$, die grüne 546 $\mu\mu$ und die beiden gelben 576,95 und 579,05 $\mu\mu$, von denen ich das Mittel 578 $\mu\mu$ als optischen Schwerpunkt ansah. Die blaugrüne Quecksilberlinie (491,65 $\mu\mu$) war zu lichtschwach, und für die violette (404,7 $\mu\mu$) war mein Auge zu unempfindlich.

Um eine helle Linie im Rot zu erhalten, benutzte ich anfangs den Messingbogen, der die rote Zinklinie (636 $\mu\mu$) lieferte. Der Bogen brannte jedoch so inkonstant, daß ich mit dieser Lichtquelle nur wenige Messungen ausführen konnte; ich zog es daher vor, das Licht der Lithiumflamme zu benutzen. Obwohl es mir gelungen ist, eine ziemlich intensive Lithiumflamme herzustellen, so war das Gesichtsfeld im Halbschattenapparat bei der Einstellung auf gleiche Dunkelheit sehr dunkel, und ich mußte einen ziemlich großen Halbschattenwinkel verwenden, weshalb die Messungen im Roten nicht die Genauigkeit besitzen wie die anderen. Das Lithiumlicht wurde gereinigt mittels eines Filters aus Kristallviolett, welches die stets vorhandenen *D*-Linien und den kontinuierlichen Grund vollkommen entfernte. Es blieb nur die rote Lithiumlinie von der Wellenlänge 670,8 $\mu\mu$.

Außerdem benutzte ich noch das Licht der Natriumflamme, welches mittels des Lippichschen Natriumfilters[18]) gereinigt wurde und die Wellenlänge 589,3 $\mu\mu$ besaß.

Als Monochromator für das Quecksilberlicht diente ein Krüßscher Spektralapparat, den ich mittels der Quecksilberlinien, Lithium- und Natriumlinie eichte. Der Apparat war auf einer Messingplatte aufgestellt, die sich in einem Kugellager drehte, so daß der ganze Apparat um seine Achse drehbar war. Das Fernrohr mit dem Okularspalt wurde festgeklemmt. Ließ ich nun eine andere Linie aus dem Okularspalt austreten, so drehte sich der ganze Apparat mit Ausnahme des Fernrohrs. Die Richtung des austretenden Lichtstrahls blieb also dieselbe. Es mußte immer nur die Lichtquelle nachgerückt werden.

Bei dem von mir benutzten Krüßschen Universalspektralapparat machte ich die Beobachtung, daß die ausgeblendete Spektrallinie nicht ganz homogen war. In jeder einzelnen Linie war noch ein schwaches Spektrum der benutzten Lichtquelle zu sehen. Es ist mir auf keine Weise gelungen, diese Erscheinung durch Blenden im Spektralapparat zu beseitigen.[19]) Aus diesem Grunde schaltete ich zwischen Spektralapparat und Halbschattenapparat stets geeignete dünne Lichtfilter ein.

Bei jeder Messung wurden 10 oder 20 Ablesungen gemacht, und zwar stellte ich abwechselnd einmal durch Linksdrehen und einmal durch Rechtsdrehen der Mikrometerschraube auf den Punkt gleicher Dunkelheit des dreiteiligen Gesichtsfeldes ein, und aus beiden Ablesungen wurde jedesmal das Mittel genommen. Zunächst wurde der Nullpunkt des Apparates bestimmt, sodann wurde das Präparat zwischen die Pole des Magneten gebracht und zuerst die natürliche plus der magnetischen Drehung und nach Umschaltung des Stromes die natürliche minus der magnetischen Drehung beobachtet. Auf diese Weise erhielt ich die natürliche Drehung genauer, als wenn ich sie für sich gemessen haben würde, da auch nach dem Ausschalten des Stromes noch eine geringe Menge Magnetismus in dem Magneten zurückbleibt. Bei einer Messung der natürlichen Drehung für sich würde ich dann den Wert für die natürliche Drehung plus oder minus einer kleinen magnetischen Drehung erhalten haben. Freilich wird dabei angenommen, daß die natürliche Drehung durch die magnetische nicht beeinflußt wird. Nach jeder Messung wurde wieder der Nullpunkt bestimmt. Im folgenden sei an einem Beispiel die Methode der Messung erläutert.

Tabelle.

Nullpunkt I			Nat. Drehung plus magn.			Nat. Drehung minus magn.			Nullpunkt II		
rechts	links	Mittel	rechts	links	Mittel	rechts	links	Mittel	rechts	links	Mittel
2,07	2,08	2,075	27,21	27,27	27,24	24,87	24,86	24,865	2,04	2,09	2,065
2,09	2,09	2,09	27,24	27,25	27,245	24,84	24,88	24,86	2,08	2,08	2,08
2,04	2,08	2,06	27,25	27,25	27,25	24,85	24,88	24,865	2,05	2,07	2,065
2,06	2,09	2,075	27,25	27,26	27,255	24,84	24,89	24,865	2,08	2,08	2,08
2,07	2,06	2,065	27,23	27,26	27,245	24,86	24,87	24,865	2,08	2,09	2,085
	usw.			usw.			usw.			usw.	
O. P. I. = 2,073			Mittel: 27,246			M. 24,865			M. = 2,075		

O. P. II. = 2,075
mittl. O. P. = 2,074
nat. Dreh. = 26,055
Betrag der nat. Dreh. = 23,981

dopp. magn. Dreh. = 2,381
einf. magn. Dreh. = 1,19

3. Meßresultate und Vergleich der natürlichen Rotationsdispersion mit der magnetischen.

a) Kristalle.

1. Quarz.

Zur Prüfung meiner Apparate habe ich zunächst Messungen an dem schon häufig auf Drehung der Polarisationsebene untersuchten Quarz angestellt. Es standen mir drei Platten zur Verfügung, eine rechts- und eine linksdrehende, die beide von der Dicke 2,61 mm waren, und eine linksdrehende von der Dicke 2,77 mm. Meine Messungen stimmten in befriedigender Weise mit denen anderer Beobachter überein. Im folgenden gebe ich nur die aus den Mittelwerten berechneten Dispersionskoeffizienten an, wobei ich wie bei allen späteren Angaben den Dispersionskoeffizienten für $\lambda = 546\ \mu\mu$ gleich 1 setze.

Dispersionskoeff. der nat. Drehung:

$\lambda =$ 671	636	589	578	546	436 $\mu\mu$[1])
0,649	0,722	0,850	0,888	1,000	1,632

Dispersionskoeff. der magn. Drehung:

$\lambda =$ 671	636	589	578	546	436 $\mu\mu$
0,658	0,725	0,852	0,890	1,000	1,580

Die Kurven der beiden Dispersionsverhältnisse sind in Figur 2 aufgezeichnet. Nach dem Wiedemannschen Gesetz müßten die beiden Kurven zusammenfallen. In Wirklichkeit weichen sie bei mir etwas voneinander ab, und zwar steigt die Kurve der natürlichen Dispersionsverhältnisse etwas steiler an als die der magnetischen. Die Abweichungen sind jedoch so gering, daß sie in den Bereich des möglichen Fehlers fallen. Quarz allein gibt daher keine Entscheidung über die Gültigkeit des Wiedemannschen Gesetzes in Kristallen.

Da in allen folgenden von mir zur Untersuchung herangezogenen Kristallen die natürliche und magnetische Drehung für die angegebenen Wellenlängen bisher weniger oder gar nicht gemessen sind, so habe ich in den Tabellen die Meßresultate für die einzelnen Präparate angegeben und jedesmal das optische Drehvermögen bestimmt. Aus dem mittleren Drehvermögen habe ich die natürlichen Dispersionskoeffizienten berechnet, indem die Drehung für $\lambda = 546\ \mu\mu$ gleich 1 gesetzt wurde. Bei der magnetischen Drehung sind bei jeder einzelnen Kristallplatte die Dispersionskoeffizienten bestimmt worden und aus den einzelnen Werten wurde das Mittel genommen. n/m bedeutet das Verhältnis der natürlichen dividiert durch die magnetische Drehung, das nach der Wiedemannschen Regel konstant sein sollte.

2. Natriumchlorat.

Als nächstes Untersuchungsobjekt diente Natriumchlorat $NaClO_3$. Das regulär tetartoëdrisch kristallisierende Salz bildet große klare Kristalle, die sich sehr schnell unter dem Exsikkator ausscheiden. Da dieselben hygroskopisch sind, so sind sie vor Luft zu schützen.

Die natürliche Drehung von Natriumchlorat wurde zuerst von Sohncke[21]) und Ch. Eug. Guye[22]) bestimmt. Neuere Messungen sind von K. Honda (W. Voigt)[23]) gemacht worden.

Letzterer machte auch für einige Wellenlängen Messungen im Magnetfelde.

In nachstehenden Tabellen habe ich die Resultate meiner Messungen an vier verschiedenen Präparaten von Natriumchlorat angegeben. Wie schon bemerkt, habe ich bei den Messungen der magnetischen Drehung die Feldstärke nicht jedesmal bestimmt, da es mir nur um das Drehungsverhältnis zu tun war. Die einzelnen Präparate wurden zu ganz verschiedenen Zeiten gemessen, und infolgedessen war die Feldstärke auch bei gleicher Stromstärke wegen der verschiedenen Erwärmung des Magneten und anderer Umstände nicht ganz

konstant. Dagegen blieb sie während der Messungen an einer Kristallplatte ungefähr konstant. Aus diesem Grunde fiel die magnetische Drehung in einer Platte verhältnismäßig etwas größer oder kleiner aus als in der anderen. Mithin ist auch der Quotient n/m für dieselbe Wellenlänge bei den verschiedenen Präparaten nicht gleich. Dagegen muß das magnetische Drehverhältnis dasselbe bleiben.

Unter den vier Präparaten befanden sich eine rechtsdrehende und drei linksdrehende Platten. Die Dicke betrug:

Platte I, $d = 1{,}08$ mm, rechts dreh.
" II, $d = 2{,}8$ " links "
" III, $d = 4{,}05$ " " "
" IV, $d = 2{,}00$ " " "

Tabellen.

Platte I.

λ in $\mu\mu$	Nat. Dreh.	Drehverm. (für 1 mm)	Dopp. magn. Drehung	Magn. Dispers. Koeff. (546 = 1)	n/m
671	2,53	2,34	0,31	0,626	8,16
636	2,927	2,71	—	—	—
589	3,386	3,135	0,398	0,804	8,51
578	3,630	3,352	0,426	0,861	8,52
546	4,01	3,713	0,495	1,000	8,10
436	6,41	5,935	0,864	1,745	7,42

Platte II.

λ in $\mu\mu$	Nat. Dreh.	Drehverm. (für 1 mm)	Dopp. magn. Drehung	Magn. Dispers. Koeff. (546 = 1)	n/m
671	6,71	2,39	0,889	0,621	7,55
636	7,645	2,73	—	—	—
589	8,831	3,154	1,134	0,790	7,79
578	9,300	3,320	1,225	0,853	7,59
546	10,40	3,713	1,435	1,000	7,25
436	16,589	5,922	2,404	1,676	6,90

Platte III.

λ in $\mu\mu$	Nat. Dreh.	Drehverm. (für 1 mm)	Dopp. magn. Drehung	Magn. Dispers. Koeff. (546 = 1)	n/m
671	9,64	2,38	1,35	0,616	7,14
636	11,18.	2,76	1,52	0,694	7,35
589	12,925	3,16	1,725	0,790	7,49
578	13,37	3,301	1,856	0,847	7,20
546	14,943	3,689	2,190	1,000	6,82
436	23,968	5,918	3,731	1,700	6,42

Platte IV.

λ in $\mu\mu$	Nat. Dreh.	Drehverm. (für 1 mm)	Dopp. magn. Drehung	Magn. Dispers. Koeff. (546 = 1)	n/m
671	4,80	2,40	0,683	0,630	7,03
636	5,462	2,731	0,737	0,681	7,41
589	6,246	3,132	0,858	0,792	7,28
578	6,650	3,325	0,917	0,847	7,25
546	7,422	3,711	1,083	1,000	6,85
436	11,842	5,921	1,814	1,675	6,53

Mittleres Drehvermögen der 4 Platten:

λ = 671	636	589	578	546	436
2,377	2,733	3,145	3,324	3,707	5,924.

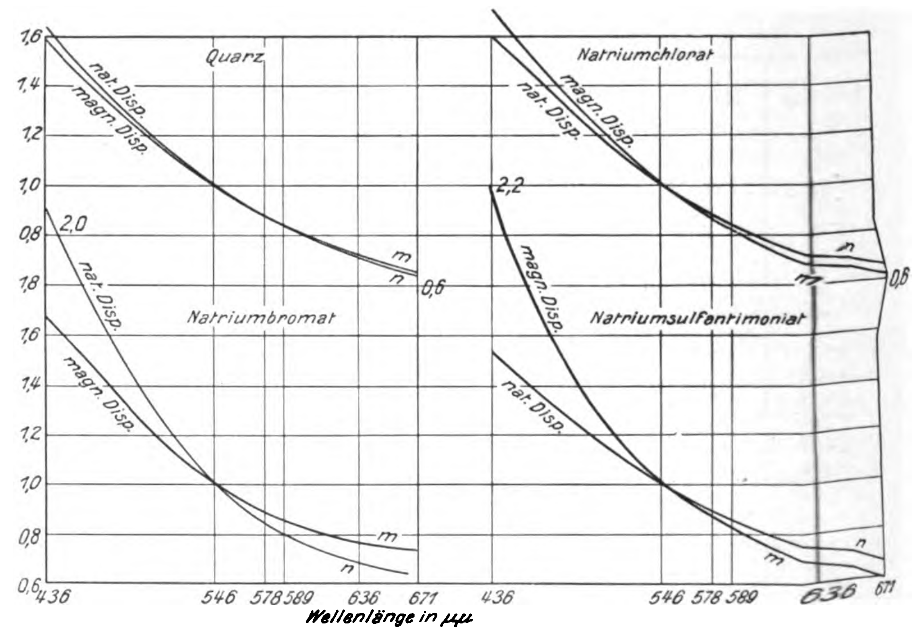
Natürlicher Dispersionskoeffizient berechnet aus dem mittleren Drehvermögen:

λ = 671	636	589	578	546	436
0,641	0,737	0,848	0,896	1,000	1,597

Mittlerer magnetischer Dispersionskoeffizient:

λ = 671	636	589	578	546	436
0,623	0,687	0,794	0,852	1,000	1,699

Die Dispersionskoeffizienten sind in Kurven aufgezeichnet (Figur 2). Es findet hier das Gegenteil statt wie bei Quarz. Die Kurve



Figur 2. Kurven der Dispersionsverhältnisse in Kristallen.

der natürlichen Drehverhältnisse steigt steiler an als die der magnetischen. Besonders ist dieses im blauen Teile des Spektrums zu bemerken, während im roten die Abweichungen der beiden Kurven so gering sind, daß sie wie beim Quarz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen.

Das Wiedemannsche Gesetz gilt also für Natriumchlorat nicht, wie auch schon aus den verschiedenen Werten für den Quotienten *n/m* hervorgeht.

3. Natriumbromat.

Als weiteres Untersuchungsobjekt diente Natriumbromat $NaBrO_3$. Seine natürliche Drehung wurde zuerst von H. Marbach[21]) für mittleres Gelb gemessen. Spätere Messungen von H. Traube[25]) ergaben für Natriumlicht ein Drehvermögen von 2,17°. Für das ganze sichtbare Spektrum wurde die natürliche Rotationsdispersion von H. Rose[26]) bestimmt.

Von den von mir dargestellten Kristallen des Natriumbromats konnte ich vier Präparate zu meinen Messungen verwerten. Sämtliche Platten waren rechtsdrehend. Die Dicke betrug:

Platte I, $d = 1,33$ mm
„ II, $d = 1,35$ „
„ III, $d = 1,35$ „
„ IV, $d = 0,8$ „

Tabellen.

Platte I.

λ	Nat. Dreh.	Drehverm.	Dopp. magn. Dreh.	Magn. Disp.-Koeff.	n/m
671	2,19	1,647	0,90	0,747	2,43
636	2,28	1,714	—	—	—
589	2,628	1,976	1,01	0,838	2,60
578	2,895	2,102	1,056	0,877	2,74
546	3,357	2,524	1,205	1,000	2,78
436	7,095	5,335	2,072	1,719	3,42

Platte II.

λ	Nat. Dreh.	Drehverm.	Dopp. magn. Dreh.	Magn. Disp.-Koeff.	n/m
671	2,34	1,731	0,96	0,762	2,43
589	2,76	2,044	1,05	0,833	2,63
578	2,96	2,193	1,11	0,881	2,67
546	3,475	2,570	1,26	1,000	2,76
436	7,318	5,415	2,158	1,712	3,39

Platte III.

λ	Nat. Dreh.	Drehverm.	Dopp. magn. Dreh.	Magn. Disp.-Koeff.	n/m
671	2,20	1,63	0,95	0,742	2,32
636	2,39	1,77	1,03	0,804	2,32
589	2,688	1,991	1,127	0,886	2,38
578	2,980	2,207	1,162	0,908	2,56
546	3,492	2,581	1,280	1,000	2,73
436	7,371	5,460	2,190	1,711	3,36

Tabellen (Fortsetzung).
Platte IV.

λ	Nat. Dreh.	Drehverm.	Dopp. magn. Dreh.	Magn. Disp.-Koeff.	n/m
671	1,27	1,588	0,62	0,753	2,048
636	1,384	1,73	0,67	0,815	2,066
589	1,625	2,031	0,738	0,897	2,20
578	1,799	2,249	0,747	0,908	2,41
546	1,997	2,496	0,823	1,000	2,43
436	4,220	5,275	1,381	1,554	3,06

Mittleres Drehvermögen:

$\lambda =$ 671	636	589	578	546	436
1,649	1,75	2,01	2,188	2,543	5,371.

Natürliche Dispersionskoeffizienten:

$\lambda =$ 671	636	589	578	546	436
0,648	0,682	0,790	0,860	1,000	2,110

Mittlere magn. Dispersionskoeffizienten:

$\lambda =$ 671	636	589	578	546	436
0,741	0,81	0,864	0,894	1,000	1,674.

Die Kurven der Drehverhältnisse siehe Figur 2. Während bei Quarz und Natriumchlorat die Abweichungen des natürlichen Dispersionskoeffizienten vom magnetischen nicht sehr beträchtlich ist, zeigt sich bei Natriumbromat ein ganz auffälliger Unterschied. Besonders tritt dies im blauen Teil des Spektrums zutage. Man hat hier wieder die Erscheinung wie bei Quarz, daß die Kurve der natürlichen Dispersionsverhältnisse bedeutend steiler ansteigt als die der magnetischen. Der Quotient n/m ist auch nicht konstant, sondern nimmt systematisch von Blau nach Rot ab.

Es ist also offenbar, daß das Wiedemannsche Gesetz für Natriumbromat keine Geltung hat.

4. Natriumsulfantimoniat.

Sehr geeignet zu einem Vergleiche zwischen natürlicher und magnetischer Drehung der Polarisationsebene ist der folgende von mir untersuchte Kristall Natriumsulfantimoniat, da in ihm die magnetische Drehung so groß ist, daß sie bei der benutzten Feldstärke in einem bestimmten Teile des Spektrums gleich der natürlichen wird. Natriumsulfantimoniat $SbS_4Na_3 + 9\,H_2O$ (Schlippesches Salz) ist bisher nur für mittleres Gelb auf natürliche Drehung der Polarisa-

tionsebene von Marbach[27]) untersucht worden. Er fand für die mittlere Wellenlänge $\lambda = 556$ eine Drehung von 2,67°.

Das Schlippesche Salz bildet große Tetraëder, die sich an der Luft schnell mit einer braunen Schicht von Antimonpentasulfid Sb_2S_5 überziehen. Auch die Lösungen des Salzes färben sich sehr schnell braun. Reine Kristalle sind daher sehr schwierig zu erhalten. Es ist mir gelungen, einige brauchbare Kristalle herzustellen, dadurch daß ich die wäßrige Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Natronlauge vermischte. Aus dieser Lösung schied sich erst nach längerer Zeit wenig Antimonpentasulfid aus. Die Kristalle selbst wurden in mit Natronlauge vermischtem Alkohol aufbewahrt. Die aus ihnen hergestellten Platten waren sehr dünn und nur für kurze Zeit zur Messung brauchbar. Sie mußten dann von neuem poliert werden. Bei drei Präparaten ist es mir gelungen, die ganzen Messungen durchzuführen, ohne daß sie beim Herausnehmen aus der Fassung und Wiederaufpolieren zerbrachen oder ihre Dicke merklich änderten. Die drei Kristallplatten waren linksdrehend und von der Dicke:

Platte I 0,85 mm | Platte II 0,83 mm | Platte III 0,72 mm

In nachstehenden Tabellen sind die Resultate der Messungen an den drei Präparaten angegeben. Die Kurven der Dispersionsverhältnisse siehe Figur 2.

Tabellen.

Platte I.

λ	Nat. Dreh.	Drehverm.	Dopp. magn. Dreh.	Magn. Disp.-Koeff.	n/m
671	1,51	1,77	1,45	0,617	1,04
589	1,937	2,27	1,927	0,821	1.01
578	1,946	2,29	1,962	0,836	0,99
546	2,196	2,58	2,347	1,000	0,93
436	3,435	4,04	5,086	2,167	0,67
			Platte II.		
671	1,378	1,66	1,36	0,588	1,01
589	1,855	2,23	1,841	0,797	1,01
578	1,882	2,28	1,98	0,857	0,95
546	2,15	2,59	2,31	1,000	0,93
436	3,292	3,96	5,037	2,180	0,64
			Platte III.		
671	1,253	1,74	1,171	0,584	1,07
589	1,63	2,26	1,584	0,784	1,03
578	1,68	2,33	1,733	0,853	0,97
546	1,883	2,61	2,021	1,000	0,93
436	2,80	3,91	4,277	2,112	0,65

Mittleres Drehvermögen:[28])

$\lambda =$ 671	589	578	546	436
1,72°	2,25°	2,30°	2,59°	3,97°.

Mittlere nat. Dispersionskoeffizienten:

$\lambda =$ 671	589	578	546	436
0,66	0,87	0,89	1,00	1,53.

Mittlere magn. Dispersionskoeffizienten:

$\lambda =$ 671	598	578	546	436
0,599	0,801	0,850	1,000	2,153.

Wie man aus den Tabellen ersehen kann, ist die magnetische Dispersion viel stärker als die natürliche. Während die doppelte magnetische Drehung im Gelb den gleichen Wert erreicht wie die natürliche, ist sie im Blauen fast doppelt so groß als diese.

Ein Parallelverlauf der natürlichen und magnetischen Drehung, wie ihn das Wiedemannsche Gesetz behauptet, ist also auch bei Natriumsulfantimoniat ganz ausgeschlossen.

Die drei zuletzt untersuchten Kristalle Natriumchlorat, Natriumbromat und Natriumsulfantimoniat sind optisch isotrop und gehören sämtlich der tetartoëdrischen Hemiëdrie des regulären Kristallsystems an. Abgesehen von den genannten ist bei optisch isotropen Kristallen bisher nur noch bei Essigsaurem-Uranylnatrium natürliche Drehung der Polarisationsebene konstatiert worden. Die Kristalle der letzten Substanz fielen mir etwas zu klein aus, um genügend große Platten davon herzustellen.

Bei allen dreien von mir untersuchten Substanzen hat das Wiedemannsche Gesetz keine Geltung. Bei Natriumchlorat und Natriumsulfantimoniat ist die magnetische Rotationsdispersion viel stärker als die natürliche und bei Natriumbromat ist das Umgekehrte der Fall.

Es ist also hiermit bewiesen, daß das Wiedemannsche Gesetz für die Kristalle des regulären Kristallsystems ungültig ist.

Auch an optisch anisotropen Kristallen, die den fünf anderen Kristallsystemen angehören, prüfte ich die Richtigkeit des Wiedemannschen Gesetzes. Außer der anfangs erwähnten Messungen an Quarz versuchte ich noch natürliche und magnetische Drehung an den einachsigen Kristallen des Strontium-, Blei- und Kaliumdithionats zu machen. Diese drei Substanzen kristallisieren wie Quarz

in der trapezoëdrischen Tetartoëdrie des hexagonalen Systems. Die natürliche Drehung wurde zuletzt von H. Rose[29]) gemessen. Meine Abmessungen der natürlichen Drehung stimmen im wesentlichen mit denen von Rose überein. Die für die magnetische Drehung erhaltenen Werte fielen wegen der minimalen Dicke der Kristallplatten sehr gering aus und waren verhältnismäßig mit ziemlich großen Fehlern behaftet. Die Präparate von Bleidithionat zeigten zu große Doppelbrechung und die von Kaliumdithionat waren infolge des Auftretens von Zonarstruktur, die sich durch konzentrisch auftretende Ringe in den Kristallen bemerkbar machte, nicht sehr klar.

5. Strontiumdithionat.

Am brauchbarsten waren die Kristallplatten aus Strontiumdithionat. Bei ihnen fielen die Resultate für die magnetische Drehung so genau aus, daß sie noch zu einem Vergleiche mit den für die natürliche Drehung erhaltenen Werten dienen konnten. In nachstehenden Tabellen sind die Messungen an zwei Platten aus Strontiumdithionat angegeben.

Tabellen.

Platte I, d = 1,2 mm.

λ	Nat. Dreh.	Drehverm.	Dopp. magn. Dreh.	Magn. Disp.-Koeff.	n/m
671	2,55	2,09	0,44	0,758	5,79
589	3,32	2,77	0,52	0,896	6,38
578	3,47	2,89	0,54	0,931	6,42
546	3,88	3,23	0,58	1,000	6,68
436	6,35	5,29	0,95	1,639	6,68

Platte II, d = 1,13 mm.

λ	Nat. Dreh.	Drehverm.	Dopp. magn. Dreh.	Magn. Disp.-Koeff.	n/m
671	2,38	2,11	0,42	0,737	5,66
589	3,10	2,75	0,51	0,896	6,08
578	3,27	2,89	0,53	0,929	6,17
546	3,64	3,22	0,57	1,000	6,39
436	6,03	5,33	0,95	1,666	6,35

Mittleres Drehvermögen:

λ = 671	589	578	546	436
2,10	2,76	2,89	2,225	5,31

Mittlere nat. Dispersionskoeffizienten:

λ = 671	589	578	546	436
0,655	0,854	0,896	1,000	1,661

Mittlere magn. Dispersionskoeffizienten:

$\lambda =$	671	589	578	546	436
	0,75	0,90	0,93	1,00	1,65

Es ist bei diesen Kristallen wieder dasselbe zu konstatieren wie bei Quarz. Die natürlichen Dispersionskoeffizienten weichen nur so wenig von denen der magnetischen Drehung ab, daß die Abweichungen in den Bereich der möglichen Fehler fallen. Jedoch sind sie nicht regellos verteilt, sondern nehmen, nach Rot hin zu. Der Quotient n/m ist für alle Wellenlängen fast gleich, nimmt aber von Blau nach Rot langsam ab. Die Erscheinungen sind dieselben wie beim Quarz. Abgesehen von den kleinen Abweichungen ist das Wiedemannsche Gesetz auch für Strontiumdithionat gültig. Es scheint mir, daß die Übereinstimmung der untersuchten optisch einachsigen Kristalle mit dem Wiedemannschen Gesetz nicht zufällig, sondern diesen eigen ist. Demnach ist zu vermuten, daß die natürliche Drehung der Polarisationsebene in optisch einachsigen Kristallen der magnetischen parallel läuft. Pasteur, Rammelsberg und andere haben die Ansicht ausgesprochen, daß in natürlich drehenden Kristallen die Teilchen im Sinne einer entweder nach rechts oder nach links gewundenen Schraube aneinander gelagert seien. Versuche, die Drehung der Polarisationsebene durch Drillung von durchsichtigen Medien und durch Übereinanderschichten von optisch zweiachsigen Glimmerplättchen, wobei der Hauptschnitt eines jeden gegen den des vorhergehenden um einen gleichen Winkel gedreht war, sprechen für diese Ansicht. Die natürliche Drehung in optisch einachsigen Kristallen kann also von einer schraubenförmigen Lagerung der Moleküle um die optische Achse abhängig gedacht werden. Das genannte Bild ist ein Beispiel dafür, wie man sich die Drehung der Polorisationsebenen zu erklären versucht.

Außerdem hat man noch andere Bilder zur Erklärung herangezogen und nach ihnen Theorien aufgestellt, die sich der Wirklichkeit anpaßten. Ob irgend ein mechanisches Bild von dem Zustande der Elektronen, Atome oder Moleküle in einem bestimmten Falle der Tatsache entspricht, mag dahingestellt bleiben; jedenfalls steht es fest, daß es verschiedene Arten von natürlicher Drehung der Polarisationsebene gibt. Die natürliche Drehung in einem Gase ist von anderer Ursache als die in einem aktiven Kristalle, der nur im kristallisierten Zustande dreht und in Lösung inaktiv ist. Ob die magnetische Drehung in allen Fällen von derselben Natur ist, ist nicht festgestellt.

Es wäre nun denkbar, daß bei optisch einachsigen Kristallen die magnetische Drehung der Polarisationsebene von ähnlicher Beschaffenheit sei, wie die natürliche in diesen Kristallen. Somit wäre es erklärlich, daß das Wiedemannsche Gesetz gerade in optisch einachsigen Kristallen annähernd Gültigkeit habe.

6. Rohrzucker.

Von optisch zweiachsigen Kristallen wurde bisher nur Rohrzucker gleichzeitig auf magnetische und natürliche Drehung untersucht. Die in nachstehender Tabelle angegebenen Werte sind von K. Honda. Die Abweichungen der natürlichen Dispersionskoeffizienten von der magnetischen sind ziemlich bedeutend, und der Quotient n/m ist variabel. Das Wiedemannsche Gesetz ist also auf Rohrzucker und die anderen optisch zweiachsigen Kristalle wahrscheinlich nicht anwendbar.

Tabelle.

Rohrzucker: A_1.

λ	Drehverm.	Dopp. magn. Dreh.	Nat. Disp.-Koeff.	Magn. Disp.-Koeff.	n/m
626	15,03	2,18	0,79	0,86	6,90
540	19,07	2,55	1,00	1,00	7,48
486	22,88	3,43	1,19	1,34	6,67
451	26,67	4,08	1,39	1,60	6,53

Rohrzucker: A^1.

λ	Drehverm.	Dopp. magn. Dreh.	Nat. Disp.-Koeff.	Magn. Disp.-Koeff.	n/m
626	— 47,83	2,50	0,75	0,89	18,3
540	— 63,92	2,80	1,00	1,00	22,8
486	— 79,93	3,67	1,24	1,31	21,8
451	— 97,17	4,30	1,52	1,54	22,6

b) Messungen der Drehung der Polarisationsebene in organischen Flüssigkeiten.

Zur Prüfung des Wiedemannschen Gesetzes habe ich auch die Versuche von Disch und Darmois wiederholt und Messungen der Drehung der Polarisationsebene in einigen organischen Flüssigkeiten gemacht. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe wie bei den Messungen in Kristallen. Es wurden nur die Magnetpole etwas weiter auseinander gerückt, da die Gefäße, in die die Flüssigkeit eingefüllt wurde, bedeutend dicker waren als die Kristallpräparate. Die Feld-

stärke war infolgedessen bei gleicher Stromstärke eine geringere und betrug ca. 5480 Gauss.

Die Substanzen, die von der Firma Kahlbaum als rein bezogen sind, wurden nicht mehr eigens auf Reinheit und chemische Zusammensetzung untersucht. Gemessen habe ich die Drehung in folgenden organischen Flüssigkeiten: Weinsaures Äthyl, weinsaures Propyl, Menton *l*, rechts und linksdrehendes Limonen und rechts- und linksdrehendes Pinen. In den Tabellen ist die Drehung für eine 1 cm dicke Schicht der Substanz angegeben.

Weins. Propyl, rechtsdrehend.

λ	Nat. Dreh.	Dopp. magn. Drehung	Magn. Disp.-Koeff.	Mittlere Temp.
671	1,09	1,59	0,66	$21^1/_2{}^0$
589	1,35	2,01	0,84	22^0
578	1,42	2,11	0,88	20^0
546	1,45	2,38	1,00	20^0
436	1,46	3,95	1,66	20^0

Weins. Äthyl, rechtsdrehend.

λ	Nat. Dreh.	Dopp. magn. Drehung	Magn. Disp.-Koeff.	Mittlere Temp.
671	0,87	1,54	0,66	20^0
589	0,91	1,99	0,85	21^0
578	0,93	2,01	0,87	21^0
546	0,98	2,31	1,00	21^0
436	0,40	3,83	1,65	20^0

Menthon, linksdrehend.

λ	Nat. Dreh.	Dopp. magn. Drehung	Nat. Disp.-Koeff.	Magn. Disp.-Koeff.	Temp.
671	1,59	1,68	0,60	0,63	20^0
589	2,15	2,23	0,82	0,84	21^0
578	2,30	2,34	0,88	0,88	21^0
546	2,62	2,64	1,00	1,00	19^0
436	4,60	4,38	1,76	1,66	20^0

Limonen, rechtsdrehend.

λ	Nat. Dreh.	Dopp. magn. Drehung	Nat. Disp.-Koeff.	Magn. Disp.-Koeff.	Temp.
671	3,06	2,02	0,62	0,63	20^0
589	4,12	2,69	0,83	0,83	22^0
578	4,31	2,80	0,88	0,87	22^0
546	4,93	3,21	1,00	1,00	21^0
436	8,44	5,29	1,71	1,65	22^0

Limonen, linksdrehend.

λ	Nat. Dreh.	Dopp. magn. Drehung	Nat. Disp.-Koeff.	Magn. Disp.-Koeff.	Temp.
671	6,34	2,00	0,62	0,63	20^0
589	8,56	2,68	0,84	0,85	21^0
578	9,02	2,78	0,88	0,88	22^0
546	10,16	3,16	1,00	1,00	23^0
436	17,41	5,21	1,71	1,65	22^0

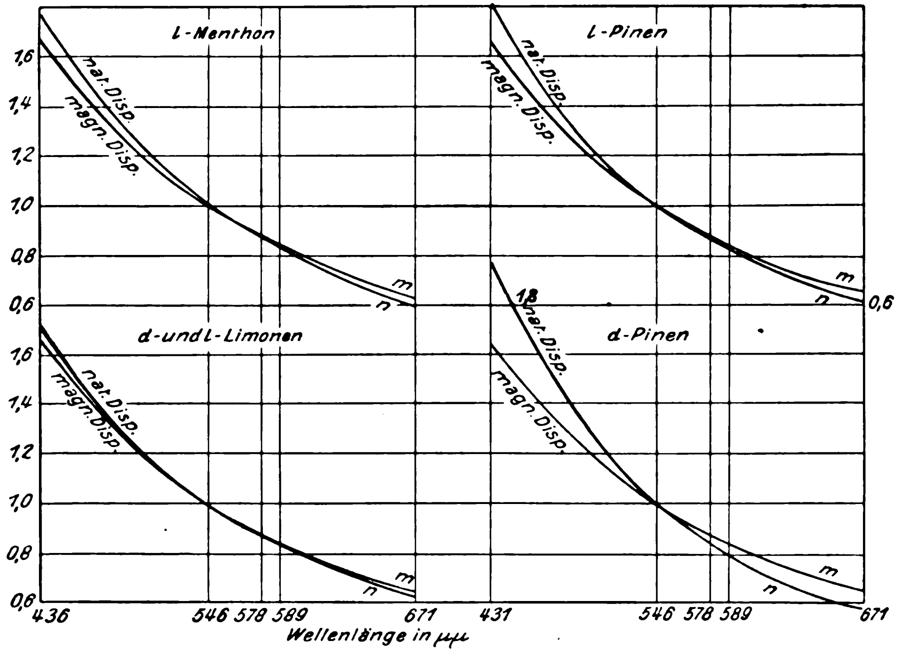
Pinen, rechtsdrehend.

λ	Nat. Dreh.	Dopp. magn. Dreh.	Nat. Disp.-Koeff.	Magn. Disp.-Koeff.	Temp.
671	0,70	1,97	0,58	0,65	20°
589	0,97	2,59	0,81	0,85	20°
578	1,01	2,68	0,84	0,88	21½°
546	1,20	3,03	1,00	1,00	21°
436	2,37	5,01	1,97	1,65	21°

Pinen, linksdrehend.

λ	Nat. Dreh.	Dopp. magn. Dreh.	Nat. Disp.-Koeff.	Magn. Disp.-Koeff.	Temp.
671	3,50	1,98	0,62	0,65	20°
589	4,67	2,56	0,83	0,84	20°
578	4,95	2,67	0,88	0,88	21°
546	5,64	3,04	1,00	1,00	21°
436	10,21	5,03	1,81	1,65	21°

Als mittlere Temperatur ist diejenige angegeben, die während der Messung zwischen den Polen des Magneten herrschte; ungefähr dieselbe Temperatur besaß die Substanz. Bei weinsaurem Propyl



Figur 3. Kurven der Drehungsverhältnisse in org. Flüssigkeiten.

zeigt die natürliche Drehung der Polarisationsebene zwischen Blau und Grün ein Maximum; sie ist also anomal, während die magneti-

sche normal ist. Dieselbe Erscheinung tritt auf bei weinsaurem Äthyl. Beide Substanzen zeigten im sichtbaren Spektrum keine Absorptionsstreifen. Linksdrehendes Menthon hat normale natürliche und magnetische Rotationsdispersion. Die natürliche ist etwas stärker als die magnetische, wie auch aus der Dispersionskurve auf Figur 3 zu ersehen ist.

Das linksdrehende Limonen hatte ein viel größeres Drehvermögen als das rechtsdrehende; die Dispersion der natürlichen Drehung war jedoch bei beiden dieselbe.

Das mir zur Verfügung stehende rechtsdrehende Pinen zeigte ein bedeutend geringeres Drehvermögen als das linksdrehende. Auch war die Dispersion der natürlichen Drehung bei beiden Substanzen verschieden.

Die Abweichungen des absoluten Drehvermögens bei der rechtsdrehenden Substanz von dem der linksdrehenden rührt wahrscheinlich von der verschiedenen Herstellungsweise der einzelnen Substanzen her; auch können kleine Verunreinigungen der Substanzen auf ihr Drehvermögen eingewirkt haben.[30])

Im allgemeinen führen meine Messungen der Rotationsdispersion in organischen Flüssigkeiten zu denselben Ergebnissen, zu denen Darmois gekommen ist. Die magnetische Rotationsdispersion ist bei allen fast genau dieselbe, während die natürliche bei den einzelnen Substanzen verschieden ist. Bei zweien ist die natürliche Drehung anomal, während die magnetische vollkommen normal bleibt.

Die anfangs erwähnte Erklärung, die Disch für die Abweichung der natürlichen Rotationsdispersion von der magnetischen gab, könnte vielleicht durch eine Prüfung des Wiedemannschen Gesetzes in aktiven Dämpfen, bei denen die einzelnen Moleküle für sich auftreten, strikter widerlegt werden, als es Darmois schon getan hat.

Es mag noch an dieser Stelle erwähnt werden, daß G. H. Livens[31] aus theoretischen Erörterungen schließt, daß die magnetische Drehung der Polarisationsebene der natürlichen genau parallel laufen müsse. Er glaubt diesen Schluß einigermaßen bestätigt durch die Untersuchungen von Disch. Wie die vorstehenden Messungen zeigen, kann jedoch eine Parallelität beider Drehungen höchstens bei den optisch einachsigen Kristallen angenommen werden.

Zusammenfassung.

In der Hauptsache behandelt vorliegende Arbeit die Prüfung des Wiedemannschen Gesetzes in Kristallen. Aus meinen Messungen der Drehung der Polarisationsebene in optisch isotropen Kristallen geht es deutlich hervor, daß für diese Art von Kristallen das Wiedemannsche Gesetz ungültig ist.

Bei optisch einachsigen Kristallen scheint das Gesetz Anwendung zu finden, doch ist dies nicht mit Sicherheit festgestellt worden.

Die Messungen in organischen Flüssigkeiten sind nur eine Wiederholung der Versuche von Disch und Darmois und scheinen im allgemeinen das Ergebnis, zu dem Darmois gekommen ist, zu bestätigen.

Falls das Wiedemannsche Gesetz überhaupt eine Anwendung findet, so dürfte sie sich doch nur auf eine geringe Anzahl von Körpern beschränken.

Vorstehende Arbeit wurde ausgeführt im physikalischen Institut der Universität Münster i. W. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Konen, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, danke ich herzlichst für seine vielseitige Unterstützung.

Anmerkungen.

1) Darstellungen der Lehre von der Dehnung der Polarisationsebene findet man z. B. bei H. Landolt, Das optische Drehvermögen. Braunschweig 1898. — P. Drude, Lehrbuch der Optik. Leipzig 1906. — R. W. Wood, Physical Optics. New York 1906. — A. Schuster, Einführung in die theoretische Optik. Deutsch von H. Konen. Leipzig u. Berlin 1907. — F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig u. Berlin 1906. — W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig 1908. — Th. Liebisch, Physikalische Kristallographie. Leipzig 1891. — Winkelmann, Handbuch der Physik. Bd. V, S. 374 (Auerbach); Bd. VI, S. 1334 (Drude). — Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Jena 1912. Bd. II, S. 1115.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **82**. 215. 1851.

3) Pogg. Ann. **82**. 215. 1851.

4) Wiedemann, Elektrizität. Bd. III, S. 1054.

5) Vergl. die Arbeiten von: A. Cotton, Ann. de Ch. et de Ph. **8**. 1896. — L. H. Siertsema, Arch. Nëerl., Nr. **62**. 1900. — A. Schmauß, Drud. Ann. (4), **2**. 1900; (4) **8**. 1902; **10**. 1903. — H. du Bois, Drud. Ann. (4) **7**. 1902. — Fr. Bates, Drud. Ann. (4) **12**. 1903. — I. Becquerel, C. R. 1906. — G. I. Elias, Phys. Zeitschr. **7**. 1906.

6) E. Darmois, Ann. de Chim. et de Phys. (8) **22**. 1911.

7) A. Disch, Über Beziehungen zwischen natürlicher und magnetischer Rotationsdispersion. Diss. Freiburg i. B. 1903.

8) E. Darmois, Recherches sur la polarisation rotatoire naturelle et la polarisation rotatoire magnetique. (Ann. de Chim. et de Phys. (8) **22.** 1911.)

9) Disch, Diss. Freiburg i. B. 1903, S. 40.

10) Literatur über die angegebenen Kristalle siehe: H. Landolt, Lehrbuch der Phys. u. Theoret. Chemie. Braunschweig 1898. — C. F. Rammelsberg, Handb. der Kristallographisch-physikalischen Chemie. Leipzig 1881. — Pockels, Lehrb. der Kristalloptik. Leipzig u. Berlin 1906. — Th. Liebisch, Grundriß der physik. Kristallographie. Leipzig 1891. — Landolt, Optisches Drehvermögen. Braunschweig 1898.

11) Nach eigner Messung.

12) Dieser und andere Werte sind nach den neueren Messungen von H. Rose angegeben. H. Rose, Diss. Göttingen 1909.

13) Das Drehvermögen von Cäsiumdithionat wurde 1909 von H. Rose festgestellt.

14) C. Blass, Z. Krist. **48.** 26.

15) H. C. Pocklington, Phil. Mag. (6) **2.** 361. 1901.

16) H. Dufet, Journ. de phys. (4) **3.** 1904; Bull. soc. franc. de min. **27.** 1904.

17) Neuere Beobachtungen über das Drehvermögen in Rohrzucker liegen vor von K. Honda, Phys. Z. (9) 1908. Letzterer machte auch Messungen über magn. Drehung nach den beiden Binormalen. Am Schlusse der Arbeit werde ich näher auf diese Beobachtungen eingehen.

18) Landolt, Das optische Drehvermögen. Braunschweig 1898.

19) Die Erscheinung ist wohl durch die Reflexion und Diffusion an den Linsen und Prismenwänden hervorgerufen. Es sei hier nur auf den Streit zwischen Helmholtz und Brewster hingewiesen. Siehe: Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, S. 17.

20) Die Wellenlänge in $\mu\mu$ sind nach oben oder nach unten abgerundet.

21) Sohncke, Wied. Ann. **3.** 529. 1878.

22) Ch. Eug. Guye, Sur la polarisation rot. du chlorate de soude. Diss. Genève 1889.

23) Phys. Z. S. (9) 1908.

24) H. Marbach, Pogg. Ann. **170.** 412. 1855.

25) H. Traube, Phys. chem. Tabellen. Landolt-Börnstein. **2.** 459.

26) Rose, Inaug.-Diss. Göttingen 1909.

27) Marbach, Pogg. Ann. **99.** 451. 1856.

28) Bei einer Kristallplatte, die nicht wie die angegebenen aus alkalischer Lösung, sondern aus rein wässeriger auskristallisiert war, glaube ich ein etwas größeres Drehvermögen konstatiert zu haben. Die Dispersion war dieselbe.

29) H. Rose, Inaug.-Diss. Göttingen 1909.

30) Für die absolute natürliche Drehung der angegebenen Substanzen finden sich bei den einzelnen Untersuchern recht verschiedene Werte. Landolt glaubt, daß bei einzelnen Substanzen das Drehvermögen durch Oxydation an der Luft abnehme.

31) On Magneto-Optical Rotativity. By G. H. Livens. Phil. Mag. Sixth Series. Nr. **152.** 1913.

Über die Polychromie des Silbers.

Von
R. Ed. Liesegang.

I. Bekanntlich können die mit geeigneten Entwicklern hervorgerufenen Chlorsilbergelatineschichten verschiedene Farben aufweisen: Gelb, Orange, Rot, Braun, Oliv, Grün. Das ist sowohl der Fall bei silbernitratfreien Emulsionsschichten, welche mit einem stark verdünnten, bromkaliumreichen alkalischen Hydrochinonentwickler behandelt wurden, wie auch bei silbernitrathaltigen (sauren) Schichten, die nach schwacher Ankopierung in eine etwas Natriumacetat enthaltende Hydrochinonlösung kamen. In beiden Fällen ändert sich mit der Dauer der Entwicklung die Färbung des Silbers in der obigen Richtung von gelb nach grün.

Die Entstehung dieser Farben habe ich mit denjenigen verglichen, welche bei folgender Versuchsanordnung zu beobachten ist: „Silbernitratlösung wird mit Gelatinelösung gemischt und dann eine wäßrige Auflösung von Hydrochinon eingegossen. Die Mischung bleibt etwa eine halbe Minute lang ganz klar. Dann tritt eine Trübung auf, welche immer stärker wird. Streicht man von dieser Masse zu verschiedenen Zeiten etwas auf eine Glasplatte und läßt sie dort rasch erstarren, so kann man die einzelnen Stadien dauernd festhalten: Die wenige Sekunden alte Masse wird glasklar sein und auch so bleiben. Die eine halbe Minute alte Masse ist gelb gefärbt. Dann folgt mit zunehmendem Alter ein Orange, Rot und nach mehreren Minuten zeigt sich in der Durchsicht ein tiefes Violett. Beim Trocknen der Striche verändern sich diese Farben noch etwas: Das Violett geht in ein reines Himmelblau über. Feuchtet man die Platte später nochmals an, so tritt das ursprüngliche Violett wieder auf."[1]) (Die Schnelligkeit der Aufeinanderfolge der Farben wird natürlich eine größere, wenn man mit höheren Silbernitratkonzentrationen arbeitet. Eine Vermehrung des Gelatinegehalts wirkt verzögernd, Temperatursteigerung beschleunigend. Einen wichtigen Einfluß übt das Alter der Hydrochinonlösung aus. Sie sollte nicht zu frisch, vielmehr schon eine Spur oxydiert sein, da sonst der Prozeß zu rasch verläuft. Es ist auch angebracht, das Hydrochinon selber mit Gelatine zu mischen, damit nicht ein Teil der Reaktion in gelatinefreier Lösung vor sich gehen kann.)

Wie gesagt, sind die Silberfarben, welche man hierbei erhält, mit denjenigen der oben genannten Chlorsilberschichten verglichen worden. Und auch von anderer Seite ist die Berechtigung dieses

Vergleichs anerkannt worden. Aber bei genauerem Zusehen erweist sich dies doch in gewisser Hinsicht als fraglich.

Nur dann scheint nichts dagegen einzuwenden zu sein, wenn man ausschließlich eine Stütze für die Theorie sucht, daß die Silberfarben in der Hauptsache durch eine verschiedene Größe der Silberteilchen bedingt seien. [2]) Einer Parallelisierung der Vorgänge in genetischer Beziehung steht jedoch ein erhebliches Bedenken entgegen:

Durch Erstarren der Gelatine wird bei dem letztbeschriebenen Versuch der Zustand des Silbers fixiert. D. h. es geht nicht von dem Zustand der Wasserklarheit in Gelb über, und nicht von diesem in Rot oder Blau. (Von der Farbverschiebung beim Eintrocknen kann hier abgesehen werden, da diese reversibel ist. Die ungetrübten Schichten sind zwar nicht vollkommen beständig, aber deren Veränderung erfolgt erst in Tagen oder Wochen.) Dagegen entwickeln sich bei den Chlorsilberversuchen die Farben innerhalb der festen Gelatineschicht. Die Erstarrung der Gelatine ist also in dem einen Fall eine Hinderung für den Vorgang, im andern dagegen durchaus nicht. Das ist natürlich Grund genug zur Annahme einer Verschiedenheit der Prozesse.

Man kann nicht sagen, daß man es das eine Mal mit Silbernitrat, das andere Mal dagegen mit Chlorsilber zu tun habe. Denn bei der physikalischen Entwicklung der Auskopierpapiere (z. B. Aristopapier) liefert das belichtete Chlorsilber nur die Keime, und deren Verstärkung wird durch das aus dem Silbernitrat durch Reduktion naszierende Silber herbeigeführt. Auch bei der farbigen Entwicklung des silbernitratfreien Chlorsilberpapiers ist es wahrscheinlich, daß ein Teil des Chlorsilbers erst durch das Natriumsulfit und Kaliumbromid in eine lösliche Form übergeführt wird, und daß erst das hieraus reduzierte Silber verstärkend wirkt. Schließlich ist auch die Anwesenheit einer gelatinefreien Flüssigkeit bei den photographischen Verfahren nicht entscheidend für den Unterschied. Denn die Entwicklung findet genau so statt, wenn der Entwickler in einer Gelatineschicht verteilt war. [3])

Läßt man den Entwickler auf eine feste Gelatineschicht wirken, so dringt dieser nicht plötzlich durch die ganze Schicht, sondern er braucht einige Zeit zum Eindiffundieren. Das ermöglicht dem naszierenden Silber, zu den Keimen zu wandern. Dieses Silber ist zuerst in molekularer Verteilung, also in echter [4]), wenn auch übersättigter Lösung vorhanden. Jedenfalls vermag es sich auf dem Diffusionswege durch die Gallerte zu bewegen.

Führt man dagegen in der gelösten Gelatine plötzlich eine Vermengung des ganzen Silbernitrats und Hydrochinons herbei, so scheint

sehr bald ein Zusammentritt der einzelnen Silbermoleküle zu Komplexen von mehreren einzutreten. Diese diffundieren dann nicht mehr, und können also nach der Erstarrung der Gelatine nicht weiter zusammentreten.

Nach dem heutigen Stand der Kenntnis von der Beweglichkeit der Teilchen wird man annehmen müssen, daß sich bei der Versuchsanordnung mit der gelösten Gelatine die dunkleren Farben in der Hauptsache durch einen Zusammentritt von kleinen Molekülkomplexen zu größeren bilden. Also durch einen Flockungsvorgang. — Auch die gelöste Gelatine wirkt auf diesen schon etwas verzögernd.[5]) Dadurch wird es möglich, die einzelnen Stadien so deutlich zu erkennen.

Es ist von ziemlichem theoretischen Interesse, daß hiernach auch das metallische Silber der zuerst gewonnenen[6]) klaren farblosen Schichten nicht aus einzelnen Molekülen, sondern schon aus kleinen Molekülkomplexen zu bestehen scheint. Es wäre dies eine Bestätigung der Vermutung von Wo. Ostwald, daß auch farblose Silbersole zu erwarten seien.[7]) Ein farbloser Zustand ist auch beim metallischen Gold möglich, und zwar bei sehr rasch gekühlten Goldrubingläsern. R. Zsigmondy[8]) nimmt hierin zwar eine molekulare Zerteilung, also eine kristalloide Lösung an. Aber auch hierbei wird dieser Zustand noch den sehr kleinen Molekülkomplexen, also einem höchstdispersen Sol eigentümlich sein.

Zu der Modifikation des Silberreduktionsversuches in Gelatinelösungen, welche Lüppo-Cramer[9]) angegeben hat, sei folgendes nachgetragen: Er fügte bekanntlich von vornherein Keime von kolloidem Silber hinzu, und erhielt je nach deren Anzahl verschieden gefärbte Sole. Zur Neubildung von Keimen wird es hierbei wegen der großen Zahl von präexistierenden kaum kommen. Unbeabsichtigt können unter gewissen Umständen auch bei meiner Versuchsanordnung die Lösungen vorher „geimpft" sein. So z. B. wenn die Gelatine nicht genügend gereinigt war, und die dadurch entstandene Chlorsilbersuspension vor dem Hydrochinonzusatz dem Lichte ausgesetzt gewesen war. Aber auch bei Abwesenheit von Chloriden und Phosphaten kann eine Bekeimung der Gelatine selbst eintreten, wenn das Silbernitrat längere Zeit mit ihr allein in Berührung war. Gewöhnlich wird die Keimzahl aber doch ganz erheblich hinter derjenigen zurückbleiben, welche Lüppo-Cramer anwandte.

* * *

II. Bei der Fähigkeit zur Produktion so vieler verschiedener Farben ist es von vornherein nicht selbstverständlich, daß die entwickelten Chlorsilberbilder normalerweise doch nur eine einzige

Färbung in jedem Druck aufweisen. D. h. die Halbschatten sind nicht anders gefärbt als die tiefsten Schatten, obgleich der Unterschied in der Größe und Anzahl der Keime an den verschieden stark belichteten Stellen doch sehr erheblich ist.

Nur in ganz wenigen Fällen sah ich bei farbigen Drucken auf Chlorsilberentwicklungspapier eine Verschiedenfarbigkeit der Schatten und Halbtöne. Die Unbewegtheit einer dünnen Entwicklerlage war dann daran schuld. Der Entwickler hatte sich an Stellen ausgebreiteter tiefer Schatten erschöpft, an den anderen Stellen dagegen noch nicht. Auch bei physikalisch entwickelten Aristobildern ist derartiges möglich.

Versilbert man dagegen Gehirnstücke nach dem von R. y Cajal angegebenen Verfahren — d. h. aufeinanderfolgendem Durchtränken mit Silbernitrat und Hydrochinon — so ist die Polychromie des an verschiedenen Stellen abgelagerten Silbers das normale. Eine Verarmung an Silbernitrat oder Hydrochinon kommt hierbei nicht in Betracht. Denn das gleiche ist der Fall bei einer Modifikation des Cajalschen Verfahrens[10]), bei welchem Gehirnschnitte von nur $^1/_{100}$ mm Dicke versilbert werden. So sind meist die Neurofibrillen schwarz, die Ganglienzellen rot. Es ist zweifellos, daß hier die verschiedene Natur der organischen Gallertsubstanz, in welcher sich das Silber ablagert, die Polychromie veranlaßt. Die eine läßt den Entwickler langsamer als die andere zutreten; die eine hält das Silber länger im hochdispersen Zustand als die andere.

Literatur.

1) R. E. Liesegang, Camera obscura 1900, Heft 11.

2) R. E. Liesegang, „Die Entwicklung der Auskopierpapiere" (Düsseldorf 1897). — R. E. Liesegang, „Photogr. Physik" (Düsseldorf 1899), 19. — Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. **7.** 99. 1910. — Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beihefte **2.** 418. 1911.

3) R. E. Liesegang, Photogr. Korresp. 1898.

4) R. Zsigmondy, „Kolloidchemie" (Leipzig 1912), 128 sagt, daß Leas Ansicht, sein kolloides Silber stelle eine allotrope Modifikation dar, noch nicht widerlegt sei. — Für die echt gelöste Vorstufe würde eine solche Ansicht wohl noch mehr Berechtigung haben.

5) R. E. Liesegang, Ann. d. Phys. **1904.** 630.

6) Für den allerersten Reaktionsbeginn ist natürlich auch hier Molekulardispersität anzunehmen. Vgl. R. E. Liesegang, Photochem. Studien **1.** 41. 1894.

7) Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beihefte **2.** 422. 1911.

8) R. Zsigmondy, „Kolloidchemie". (Leipzig 1912.) 101. — Daß das Gold dabei nicht in Form einer chemischen Verbindung im Glase enthalten sei, widerlegte Zsigmondy durch den Nachweis, daß selbst nach Einrühren von großen Mengen eines Reduktionsmittels das Gold in dieser farblosen Form bleibt.

9) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. **7.** 103. 1910.

10) R. E. Liesegang, Kolloidchem. Beihefte **8.** 1. 1911.

(Eingegangen am 9. März 1915.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIV. Band. 1915. Heft 11 u. 12.

Zur Struktur der ultravioletten Absorptionsspektren des Benzols und seiner Monoderivate.

Von

Rudolf Witte.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Die ultravioletten Absorptionsspektren des Benzols und seiner Derivate sind mehrfach studiert worden, darunter auch von W. N. Hartley, der nach seinen Arbeiten über das Verhältnis von Absorption und Konstitution wie kein anderer dazu berufen schien, die Eigenart dieser Spektren zu beschreiben. Die Frage aber nach einer einheitlichen und gesetzmäßigen Struktur dieser Spektren, zu der die vorliegende Arbeit eine sichere Grundlegung liefern will, ist in jenen Untersuchungen nicht gelöst worden; ja man würde aus ihnen wohl den Schluß ziehen können, daß sie im ablehnenden Sinne gelöst wäre.

Die Arbeit ging aus von einer Untersuchung der Halogenderivate des Benzols auf ihre ultraviolette Absorption, die ich auf Veranlassung von Herrn Geheimen Regierungsrat H. Kayser zur Ergänzung früherer Arbeiten des Bonner Physikalischen Instituts ausgeführt habe. In diesen Spektren von schönem und regelmäßigem Bau fanden sich eine Reihe gemeinsamer Banden, offenbar die vier Hauptbanden des Benzols, die aber gegen frühere Benzolmessungen unregelmäßig verschoben waren, und zwar so, daß die Differenz ihrer Wellenzahlen exakt konstant wurde. Eigene Messungen im Benzolspektrum, zur Verfolgung dieses Gesichtspunktes, ergaben in der Tat eine durchgreifende Gesetzmäßigkeit.

Dieser Serienbau, so leicht er gefunden war und so augenfällig das gesamte Benzolspektrum sich ihm einfügte, ließ sich auf die Substitutionsprodukte jedenfalls nicht ohne Komplikationen übertragen, die — bei der gegebenen Grenze in Genauigkeit und Auf-



lösung — nur an Hand eines größeren Materials aufzufinden sein würden. Nun ist auf diesem Gebiet schon in einer Reihe von zum Teil wiederholten und speziellen Untersuchungen ein Zahlenmaterial niedergelegt worden, das aber noch zu unbestimmt ist, wofür ich hier nur die beiden zuverlässigsten Messungen erwähnen will: die Toluolmessung Cremers und jene des Äthylbenzols von Weimer. Man sieht aus den Differenzen zwischen Cremers beobachteten Wellenlängen und seinen berechneten „wahren", daß Abweichungen bis 2 A.-E. dem Beobachter selbst recht gut möglich erscheinen; und Weimer diskreditiert gar seine Messungen schlechtweg, indem er schließlich doch dem älteren Resultat Grebes beitritt, als seien Toluol- und Äthylbenzolspektrum (bis auf eine konstante Verschiebung) identisch, obwohl diese Verschiebung im einzelnen zwischen 5 und 9 A.-E. hin und her pendelt. Demnach dürfte man die Eigenart des Spektrums in Weimers Werten nicht finden können, so wenig wie in den Messungen Purvis', der sogar das Phenol- und Anisolspektrum wie folgt vergleicht: "It does not appear that there is any appreciable shift[1])". Wenn es sich nun weiter um Spektren handelt, in denen der bloße Anblick die Verwandtschaft nicht in die Augen springen läßt, versagt das Material erst recht; und Purvis, der allein nach Grebe die Monoderivate bei größerer Dispersion gesehen und — außer Benzol und Toluol — ausgemessen hat, kommt jetzt zum entgegengesetzten Urteil, z. B. in derselben Arbeit über Phenol: "The hydroxyl group has entirely changed the type of vibration of the system (d. i. Benzol), as does the amino group in aniline". Daher weiß Purvis zur Frage der Verwandtschaft unter Benzol-, Toluol-, Anilin- und Halogenbenzolspektrum nichts weiter zu sagen als: "The only general similarity was that the most refrangible constituents of the groups were the strongest, and then the constituents shaded off in intensity on the less refrangible sides[2]) . . ."

Aber davon, daß es eine solche Verwandtschaft geben müsse, eine einheitliche Gesetzmäßigkeit, in der dann auch Brombenzol gegenüber Chlorbenzol (oder Äthylbenzol gegen Toluol oder Anisol gegen Phenol) seiner chemischen Eigenart entsprechend seine selbständige Stellung erhielte, war ich nach meinem Studium des Benzols und seiner Halogenderivate überzeugt. Daher habe ich mein eigenes Material schrittweise erweitert, als meine Photogramme zeigten, wie wenig man bisher die Schärfe dieser Spektren ausgenützt hat, wenn auch die bisherigen Werte schon einsam in ihrer

Exaktheit unter den Absorptionsmessungen im Ultravioletten dastehen. Meine Platten gestatteten vielmehr eine weit präzisere Ausmessung, und zeigten andererseits eine soviel bessere Auflösung und Prägnanz, daß gewisse Gesetzmäßigkeiten früherer Beobachter schon nach dem Augenschein unhaltbar wurden. So ist der erste Teil dieser Arbeit eine Materialsammlung gut charakterisierter Wellenlängen geworden, nach Zahlenwert und Intensität; sie enthält neue Messungen im Dampfspektrum von Benzol, Toluol, Chlor-, Brom-, Jodbenzol, Anilin, Phenol und Anisol. Es konnte sich nur um das Dampfspektrum handeln, da man den Einfluß des Lösungsmittels nicht kennt.

Die Art, wie ich in diesem neuen Material eine gesetzmäßige Struktur, und in allen Derivaten die gleiche, auffinden konnte, war nicht die Art zu rechnen, die von den Werten ausgeht und dem Augenschein jede Täuschung zutraut, nach dem Vorgang Cremers. Sie ging vielmehr — nach dem Vorbild des Benzols — von Gruppierungen aus, die ich für jedes Spektrum einzeln zur schnellen Orientierung beim Vergleich in den verschiedenen Spektren aufstellte. In diesen Schemen, geeignet zusammengeschoben, waren im wesentlichen die Serien enthalten, die ich in einem zweiten Teil dieser Arbeit behandle. Aber sie erschienen mir erst dann als etwas, was wirklich das Wesentliche des Spektrums aufnimmt und zum Ausdruck zu bringen vermag, als ich sie in einem fünften und sechsten Spektrum, dem Phenol und Anisol, in derselben Absicht niederschrieb und zugleich im Phenol ein prachtvoll übersichtliches Spektrum kennen lernte. Es blieb dann der Schritt, gewisse wesentliche Unregelmäßigkeiten als Fälschungen infolge unzureichender Auflösung zu erkennen, ein Schritt, zu dem ich durch den Vergleich der sechs Spektren von recht abweichendem Aussehen geführt wurde, und der sich dann nach einer neuen Reihe von Aufnahmen bei möglichst dünnem Dampf aufs schönste rechtfertigte.

Damit ist die aufgestellte Gesetzmäßigkeit frei von Willkür und Konstruktion, sie stimmt zahlenmäßig sowohl wie nach Intensität; sie läßt sich auf geschickt aufgenommenen Platten direkt dem Auge demonstrieren, was man nach dem Charakter dieser Spektren vor allem erwarten muß. Da sie weiter in allen sechs Monoderivatspektren offenbar in gleicher Weise durchzuführen ist, wobei sie immer alle stärkeren Banden aufnimmt, auch als eine Erweiterung der Benzolstruktur auftritt und — wie ich Grund habe zu vermuten —

in Körpern mit längerer Seitenkette vielleicht sich im selben Sinn noch einmal kompliziert (vgl. Anisol), so ist wohl nicht zu bezweifeln, daß man die spezifischen Konstanten jedes Spektrums in den Serien- und Gruppendifferenzen zu erblicken hat, die man bei der angegebenen Zerlegung des Spektrums erhält. Damit gibt die vorliegende Arbeit dem einzelnen Beobachter zur Auflösung einen Gesichtspunkt an, der für alle Monoderivate durchführbar ist; nach jener Vorschrift können für jeden Körper gut bestimmbare spezifische Differenzen — zunächst drei oder vier — aufgesucht werden, von denen aus es möglich scheint, den Kräften des intramolekularen Resonators näher zu kommen.

Der Nachweis dieses Weges soll das Ergebnis der Arbeit sein; und dazu ist das beigebrachte einheitliche und große Material auch hinreichend, wenn es auch durch Einzeluntersuchungen bei größerer Dispersion gewiß überholt werden kann. Wohl konnte ich statt der bisher gefundenen Banden fast die doppelte Anzahl messen — ungefähr 900 gegen 500 —, zugleich die Messungsfehler um ein mehrfaches einengen — durchweg auf $\pm$ 0,2 A.-E. —, und besonders die Einzelwerte auch nach ihrer Intensität charakterisieren, worin das ältere Material oft völlig unzuverlässig ist. Das ist aber nur die Grenze dessen, was mit der gewöhnlichen lichtstarken Anordnung noch erreicht werden konnte. Denn die

Versuchsanordnung

ist im Prinzip dieselbe geblieben, die auch in früheren Arbeiten des hiesigen Instituts gebraucht ist und als Lichtquelle den Konenschen kondensierten Aluminiumfunken unter Wasser und den Hilgerschen Quarzspektrographen benutzt. Sie wird im einzelnen in zwei Arbeiten über weitere Benzolderivate von Frl. Strasser einerseits und über Pyridin von Herrmann andererseits, deren erstere bereits auf S. 281 ff. veröffentlicht wurde, genauer beschrieben. Ich brauche hier nur ihre erhöhte Leistungsfähigkeit gegenüber früheren Arbeiten zu erwähnen, sowohl in der Schärfe der Abbildung, als auch in der Belichtungsdauer. Für die Justierung gebe ich als Norm an, daß das Funkenspektrum des Eisens vom äußersten Ultravioletten bis mindestens 350 $\mu\mu$ gleichmäßig scharf wird, so zwar, daß die Linie 2599,50 (Intensität 20) scharf durchgerissen erscheint, das Triplet 2631,12, 2631,44 und 2631,70 bei den bezüglichen Intensitäten 4, 3 und 3 doch gut aufgelöst oder das Paar 2813,39 und 2813,71

(2 bzw. 1) klar getrennt ist. Die ungefähre Dispersion betrug dabei auf 1 mm etwa

6,5 A.-E.	bei	λ 2275 A.-E.
10 „	„	λ 2575 „
15,6 „	„	λ 2975 „

Die schärfere Abbildung ist aber nicht allein der Justierung zuzuschreiben; man muß auch geeignete Bedingungen der absorbierenden Schicht aufsuchen, wofür oft Dutzende von Aufnahmen nötig sind. Daher kommt die Lichtquelle ganz besonders in Betracht; und um deren Intensität zu steigern, setzte ich zunächst zur Reduktion der Lichtabsorption im getrübten Wasser die Elektroden nur 0,5 cm vor das Quarzfenster und sorgte für lebhaft fließendes Wasser; stellte ich dann Lichtquelle und Kondensor so auf, daß der Sehwinkel vom Spalt zum Kondensor gleich ist mit dem vom Spalt zur Kollimatorlinse, und fokussierte für kurzwelliges Licht, so erhielt ich bei 10 bis 15 Minuten Belichtung vollkommen durchexponierte Platten (Lomberg-Platten, Extra Rapid), bei eben den Stromverhältnissen der früher beschriebenen Anordnung, die etwa die vierfache Exposition verlangt. Ich konnte daher auf die im Laufe meiner Arbeit bekanntgegebenen Schaltungen von Ciemchowski[3]), Kowalski und Banasinski[4]), bzw. Henri[5]) verzichten; sie sollen allerdings noch um ein mehrfaches lichtstärker sein. Zudem fällt bei diesen, da die Funkenstrecke verlängert werden kann, daher auch dickere Al-Elektroden benutzt werden können, die sonst recht unbequeme Handhabung der Lampe fort, so daß sie damit für Absorptionsmessungen bis 220 $\mu\mu$ ganz vortrefflich ist, unbeschadet einiger umgekehrter Al-Linien, die gar nicht stören, wenn das Spektrum selbst nur scharf ist.

Zur Ausmessung der Platten wurde das Funkenspektrum des Eisens benutzt, und man hat eine Reihe von Anzeichen dafür, ob etwa beide Spektren gegeneinander verschoben sind. Nicht nur kommen gelegentlich fremde Banden vor, die schon sonst gemessen sind, sondern es finden sich auf allen Platten einige Al-Linien, die sich auf $\pm$ 0,1 A.-E. messen lassen, und ebenso in allen Spektren eine mir unbekannte Absorptionslinie 2536,6. Dennoch kann, weil man das Licht des Eisenfunkens nicht genau den Weg des Al-Lichtes schicken kann, von einer absoluten Wellenlängenmessung nicht die Rede sein; so ist es belanglos, daß ich die nach alten Normalen von Exner und Haschek[6]) gemessenen Eisenlinien als Bezugslinien benutzte. Eine Verschiebung gegen das Normalenspektrum wurde

fast durchweg nicht beobachtet, insbesondere keine, die eindeutig mit der Temperatur zusammenhinge. Daher konnte ich die Konstanz der Lage der Bandenkanten mit variabler Temperatur zur Voraussetzung bei der Messung mancher Banden machen, die nur bei hoher oder niederer Temperatur scharf zu bekommen waren; es sind einfach die Werte angegeben ohne Rücksicht darauf, bei welchen Bedingungen im einzelnen die Platten erhalten sind, auf denen sie am besten zu messen waren. Die Interpolation geschah anfangs durch Rechnung nach der Hartmannschen Formel, die — auf das Eisenspektrum angewandt — im Intervall von 100 oder 150 A.-E. gute Werte lieferte, dagegen beim Extrapolieren sehr rasch unbrauchbar wurde. Es gehen nun im Mikroskop des Komparators die hauptsächlichen Feinheiten der Banden — Schärfe, Vorbanden, Auflösung — wegen ihrer Lichtschwäche verloren, wegen der Natur dieser Spektren, in denen fast an jede scharfe Kante ein schwächerer Wisch angelagert ist, so daß Kanten, die in den diffusen Absorptionsbereich vorgelagerter Banden reichen oder auch nur nahe heran, unter dem Mikroskop verschwinden. Daher fand ich es weit zuverlässiger und besser, die Kanten unter der Lupe und durch direkten Vergleich mit dem linienreichen Eisenspektrum auszuwerten. Ich benutzte dazu eine lichtstarke einfache Lupe von kleiner Öffnung und einen feinen Maßstab aus Messing, der auf der scharfen Schneide in 0,1 mm, entsprechend etwa 1 A.-E., geteilt war. Diesen Maßstab kann man z. B. mit einem Teilstrich genau an die zu messende Kante legen, und dann die Entfernung zu einer geeigneten Fe-Linie nach links und nach rechts ablesen; den Faktor zur Umrechnung auf A.-E. bestimmt man für die betr. Stelle zwischen zwei nahen Eisenlinien und interpoliert linear. Da man auch Linien mit der Intensität 1 noch benutzen kann, so hat man, wenn man will, meist so viel Bezugslinien wie A.-E. Man bekommt so bei zuverlässiger Kenntnis des Normalenspektrums und nach einiger Übung allgemein Werte, die für scharfe Kanten nur bis 0,2 A.-E. voneinander abweichen; man bekommt zudem eine Charakteristik der Bande oder Bandengruppe, die für die aufzustellenden Serien der erste Leitpunkt sein muß, wenn sie auch in den Tabellen nicht zum Ausdruck kommen kann; denn ob sie auch nicht genau zu beschreiben ist, so ist sie darum für den Beobachter doch um nichts weniger typisch. Endlich übersieht man auch die Fehlergrenze ohne Selbsttäuschung, während man im Mikroskop leicht immer wieder auf dieselbe Stelle einstellt.

Auf chemische Reinheit der Substanzen wurde kein Wert gelegt, einmal, weil mir zum Vergleich frühere Messungen an möglichst gereinigten Körpern vorlagen, dann besonders, weil es sich zeigte, daß Verunreinigungen das Dampfspektrum nicht stören und da, wo sie gelegentlich sich im Spektrum bemerkbar machen, sofort als fremd eliminiert werden. Von den komplizierteren Verbindungen ist — wenn überhaupt — ein Dampfspektrum viel schwieriger zu erhalten — so geben Benzoesäure, Jodbenzol, Nitrobenzol überhaupt keins —, zudem wird dessen Entwicklung allgemein durch die Gegenwart anderer Dämpfe stark verzögert; so ist es zu erklären, daß auch die gewöhnliche Handelsware, die ich benutzte, nur in ihren eigenen Banden absorbierte. Höchstens Benzol und Phenol treten als Verunreinigung auf, letzteres infolge photochemischer Reaktionen, denen bei intensivem kurzwelligem Licht auch die Benzolderivate in Gegenwart von feuchter Luft unterworfen sind.

I. Teil.

Messungen.

Bei dem Umfange des Zahlenmaterials wird in den folgenden Tabellen jeweils nur der Mittelwert mit seiner Fehlergrenze angegeben. Man findet ferner Intensitätsangaben durch Zahlen von 1 bis 10, die natürlich relativ sind; in jedem Spektrum erhält die stärkste Bande die Bezeichnung 10, obwohl die Absorption der einzelnen Stoffe quantitativ sehr verschieden ist. Die Bezeichnung 0 setzte ich zu solchen sehr schwachen Banden, die nicht genau zu messen waren. Derlei Angaben sind wichtig, weil eine augenfällige Intensitätsverteilung für die Spektren charakteristisch, und vielleicht auch wesentlich das ist, was die Spektren den Namen „Bandenspektren" zu tragen berechtigt. Allerdings treten die einzelnen Wellen meist wieder als „Banden" auf, mit scharfer ultravioletter Kante und einem Schatten nach Rot; aber sie werden sich nicht in einen Linienhaufen nach Deslandres auflösen lassen. In vielen Spektren kommen Linien, die beiderseitig scharf begrenzt und nicht breiter sind als die Eisenlinien, vor. Im Anilin fehlen die Schatten gänzlich, wenigstens bei guter Justierung, im Brombenzol zerfallen sie in zwei oder drei Linien. Selbst im Benzolspektrum, wo diese Wische sehr typisch sind und noch bei größter Verdünnung des Dampfes neben den vier Hauptlinien, die dann allein noch übrig

sind, auftreten, erkennt man, daß die „Kante“ der einzelnen „Bande“ eine scharfe Linie ist und der Schatten daran, weil er von geringerer Intensität ist, wohl charakteristisch, aber diffus ist, und keine Linienserie, die von der Kante ausläuft.

Die Besprechung der Gesetzmäßigkeiten in der Lage dieser Banden zueinander bleibt einem II. Teil vorbehalten; hier will ich nur noch zwei Ausdrücke erklären: Hauptbande und Vorbande, zu denen die Ausmessung sofort führt. Die Hauptbanden sind die stärksten Banden und dadurch besonders wichtig, daß sie als Träger ganzer Gruppen auftreten; auf ihre exakte Messung kommt es vor allem an. Eben damit hängt die Bedeutung der „Vorbanden“ zusammen, die sich sonst durch nichts vor anderen Banden auszeichnen als durch ihre vielleicht zufällige Lage so nahe vor anderen Banden, daß sie bei Verhältnissen, die im übrigen für die Schärfe des Spektrums günstig sind, noch nicht von den anderen Banden, auf die es eigentlich ankommt, getrennt sind und dadurch selbst als diese Banden gemessen werden. Man erkennt sie manchmal erst durch Unregelmäßigkeiten in den Serien des Spektrums, indem man dadurch zu besonderen Aufnahmen veranlaßt wird.

Zur Charakteristik der Spektren muß ferner noch bemerkt werden, daß außer der Absorption im Bandenspektrum stets noch eine zweite, wie es scheint kontinuierliche auftritt, und zwar eine kontinuierliche Endabsorption, die mit steigender Schichtdicke und Dampfdichte vom äußersten Violett her dem Spektrum stetig näher und auch darüber hinweg rückt, und eine diffuse Absorption im Spektrum selbst, die als diffuse Aufhellung des Grundes innerhalb der einzelnen Gruppen auf den Platten bemerkbar wird; die Verschmelzung der Einzelbanden zu breiten Bändern gehört hierher. Zu dieser Absorption haben nur quantitative Angaben Wert, so daß man im folgenden über ihre Ausdehnung keine Angaben findet.

1. **Benzol.** Aus der Literatur kommen hier zwei neuere Messungen von Hartley[7]) und von Grebe[8]) in Betracht. Grebe kann am Steinheilschen Spektrographen die Konstanz des Spektrums bis 100°, für die längsten Wellen bis fast 200° verfolgen; die Messungsgenauigkeit wird auf 0,5 A.-E. angegeben. Damit stimmen aber nicht die Werte überein, die er bei Besprechung der Gesetzmäßigkeiten oder dem Vergleich mit dem Flüssigkeitsspektrum gebraucht und die daher in der jüngeren Literatur benutzt werden. Sie sind auf einer Aufnahme am großen Gitter des Bonner Instituts erhalten, unter Benutzung einiger Bandenköpfe des Spektrums selbst

als Bezugslinien, für die er Werte nach seinen älteren Messungen[9]) annimmt; er will in der Tat nur den Bau der einzelnen Gruppen näher studieren, worüber er eine Gesetzmäßigkeit aufstellt. Diese älteren Werte Grebes sind nun, wie man auch bei den Derivaten gelegentlich sehen kann, durchweg um etwa 2 A.-E. zu niedrig, infolge der Ausmessung der Platten durch Extrapolieren zwischen zwei entfernten Paaren von Aluminiumlinien. Ferner haben kürzlich Stark und Levy[10]) die Absorptionsgrenzkurve des Dampfes am Flußspatspektrographen noch weiter nach kürzeren Wellen verfolgt und finden im Gebiet λ 210 bis 190 $\mu\mu$ weitere, noch intensivere Banden. Ihre Grenzkurve zeigt nämlich im Gebiet der kontinuierlichen Endabsorption unter 0,04 mm Druck (!) noch einmal eine durchlässige Partie und unter 0,02 mm noch zwei weitere Bänder von sehr geringer Tiefe. Es sei gleich bemerkt, daß meine Platten nicht so weit hinab geschwärzt waren, um dies erkennen zu lassen. Die Arbeit enthält weiter den für die Benzoltheorie wichtigen Nachweis, daß in hydrierten Benzolen die typisch selektive Absorption zerstört ist; man weiß schon aus chemischen und thermischen Beobachtungen, daß mit Sprengung einer Doppelbindung im Ring der „potentielle Zustand der sechs Kohlenstoffvalenzen“, der nach v. Baeyer für den Benzolkern charakteristisch ist, aufgehoben wird und statt der Benzolbindung jetzt normale Äthylenbindungen auftreten. Eine Untersuchung von Kowalski und Banasinski[4]) beschäftigt sich nur mit flüssigem Benzol, findet aber hier ihren Platz, weil darin eine Anzahl der stärksten Banden zu einer „Hauptgruppe“ von der Formel $\lambda^{-1} = 3852 + 91\,n$ zusammengefaßt werden. Sie vermuten dieselbe Serie im Dampfspektrum, nur um etwa 12—14 A.-E. nach Grebes Messungen verschoben, und berechnen darin ein weiteres Glied im brechbareren Teil, nämlich $\lambda = 2315$, was in der Tat durch meine Messungen sich bestätigt. Schließlich soll noch eine Arbeit von Baly und Collie[11]) erwähnt werden; sie enthält — ebenfalls nur auf Grund von Beobachtungen an flüssiger Schicht — Spekulationen über die Herkunft der einzelnen „Bänder“ und das Substitutionsproblem.

In der Literatur zur Benzolabsorption ist vor allem von einer Reihe von Gruppen die Rede, deren Schwerpunkt die ultraviolette Kante bildet, und schon Pauer, einer ihrer ersten Beobachter, fand, wie bei größter Verdünnung das Spektrum sich auf diese Kanten, die „vier Hauptlinien“, reduziert. Ich habe diese „Banden“ (nach Grebe) zuerst als Verunreinigung in den Halogenderivaten mit nur

0,1 A.-E. Fehlergrenze gemessen; sie sind gegen Grebes Werte um 2,5, 1,9, 2,6, 2,1 A.-E. verschoben; und weil dies zugleich die Normalen sind, auf die die Grebeschen Werte bezogen sind, so herrschen die genannten Differenzen in der Tabelle vor. Zudem ist nach seiner Intensitätsangabe, die er von ff, f, m, s bis ss abgestuft hat, die Parallelsetzung der Messungen, wie ich sie getroffen habe, unzweifelhaft; ich lasse sie daher mitdrucken. Grebes Messungen am Spektrographen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein; sie sind in einer weiteren Kolonne aufgeführt.

Die eigenen Werte sind — der enormen Absorption des Benzols entsprechend — bei geringer Schichtlänge erhalten. Für die Messung wurden folgende Aufnahmen benutzt:

20^0,	3 cm	40^0	1 cm	75^0	1 cm (trocken)
17^0,	2,5 „	60^0		90^0	

Darunter ist wohl am günstigsten Zimmertemperatur und 2,5 cm Schichtlänge. Einzelne Aufnahmen wurden mehrmals bei veränderter Belichtungsdauer gemacht. Das Spektrum läßt sich bei so kleiner Schicht leicht mit außerordentlicher Schärfe erhalten; Banden, die auf 0,3 bis 0,4 A.-E. aneinanderliegen, sind oft ohne diffuse Absorption getrennt, so daß auch die Intensitäten gut zu bestimmen sind. Besonders hierauf beruht es, daß ich erheblich mehr Banden als Grebe angeben kann (164 gegen 107), zudem gehen meine Messungen um 70 A.-E. weiter nach kürzeren Wellen. Die Abweichung der Einzelwerte beträgt $\pm$ 0,1 A.-E. Die prächtige Auflösung von Gruppen des Spektrums ist neben der Schärfe der Kanten der geringen Bedeutung der Schatten zuzuschreiben. Die Einzelbanden scheinen vielmehr aus einer einzigen und engen Linie zu bestehen, die so scharf und homogen ist wie die Funkenlinien des Eisens, d. i. hier schätzungsweise 0,1 A.-E., und einem Schatten, dessen Ausdehnung mit der Helligkeit der Bande wächst, der aber eine weit geringere Intensität hat als die Kantenlinie und nicht kontinuierlich mit ihr verschmilzt. Man kann diese Dualität natürlich nur bei scharfen Banden sehen, wo die Intensitätsdifferenz zwischen Linie und diffusen Schatten noch groß genug ist, dem Auge wahrnehmbar zu werden.

Das Spektrum als Ganzes in seiner großen Ausdehnung über etwa 450 A.-E. macht einen schönen und ebenmäßigen Eindruck: fünf oder sechs Säulen mit gleichem Bau und fast gleicher Intensität stehen im selben Abstand scharf vor dem dunklen Hintergrund, so daß bei günstiger Belichtung andere Gruppen, die man im Hinter-

Tabelle 1.

Benzol.

λ	i	n	Grebe (Gitter)	Diff.	Grebe (Spektrograph)	Hartley (Table I)
2229,2	0	4485,9	—		—	2226, 59
74,6	1	4396,4	—		—	69
75,6	3	94,6	—		—	77
84,1	1	78,0	—		—	—
94,1	2	59,1	—		—	94
2307,9	0	32,9	—		—	2305, 07
11,6	2	26	—		—	—
12,1	2	25	—		—	—
13,2	4	22,9	—		—	15
13,9	3	21,8	—		—	—
18,3	0	13,5	—		—	20
23,3	3	04,2	—		—	24 strong
24,3	5	02,5	—		—	—
29,3	1	4293,1	—		—	30
30,8	0	90,4	—		—	—
31,9	0	88,3	—		—	—
33,2	2	86,0	—		—	—
35,4	2	81,9	—		—	—
42,3	0	69,3	—		—	42
43,5	3	67,05	—		2344	43
45,3	1	63,8	—		—	—
49,7	2	55,9	—		50	49
50,6	2	54,2	—		—	52
52,5	1	50,8	—		53	—
57,9	1	41,1	—		—	58
61,8	1	34,1	—		—	—
62,2	3	33,3	—		62	62
63,6	6	30,9	A 2361,9 ss	- 1,7	64	64
64,0	6	30,2	—		—	—
68,7	1	21,8	66,1 ss	- 2,6	69	69
69,3	1	20,6	—		—	—
72,45	3	15,0	70,9 ss	- 1,5	72	73
73,6	3	13,0	—		—	—
75,2	6	10,15	73,7 ss	- 1,5	75	75
78,0	1	05,3	—		78	79
78,9	1	03,7	—		—	—
80,3	1	01,2	—		—	80
81,8	2	4198,6	—		81	—
83	0	96,4	—		83	—
84,6	4	93,7	—		85	85
86,6	3	90,1	—		87	86
93,9	1	77,4	—		—	94
95,05	2	75,2	—		95	—
97,1	1	71,7	—		98	98
2401,7	4	63,8	—		2402	2400 str
02,6	4	62,2	—		07	03 str
10,15	3	49,1	2408,3 ss	- 1,9	11	10
12,1	1	45,8	—		13	11, 13
14,2	2	42,1	—		—	—
14,6	4	41,4	12,7 s	- 1,9	15	15
16,05	8	38,9	A 14,2 f	- 1,9	16	16, 17 str
21,2	1	30,2	18,6 s	- 2,6	—	18, 20

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ	i	n	Grebe (Gitter)	Diff.	Grebe (Spektrograph)	Hartley (Table I)
2421,5	3	4129,7	—		2422	—
22,4	2	28,2	—		—	—
24,1	1	25,2	—		24	2424
25,45	5	23,0	2423,0 s	− 2,5	26	26
28,0	1	18,6	—		—	—
28,5	5	17,7	25,8 s	− 2,7	29	28
31,2	1	13,3	—		—	31
32,4	2	11,2	—		32	33
33,4	2	09,4	—		—	—
35,1	2	06,6	—		35	36
36,5	1	04,2	—		—	—
38,2	2	01,4	—		38	38
40,2	3	4098,1	37,8 s	− 2,4	40, 41	—
42,5	2	94,2	40,6 ss	− 1,9	43	43
47,8	1	85,4	—		48	47
49,3	1	82,8	—		—	50, 51
52,2	1	77,9	—		—	53
55,9	4	71,8	54,0 s	− 1,9	56	54 str
57,0	4	70,0	—		57	57 str
64,8	3	57,15	62,9 ss	− 1,9	65	64
65,5	1	56	—		—	66
66,7	1	54	—		67	—
69,0	2	50,2	—		69	69
69,5	4	49,3	A 66,5 m	− 3,0	—	—
71,0	9	46,9	68,3 f	− 2,7	71, 74	71 str
76,2	1	38,4	—		—	—
76,55	4	37,8	74,5 m	− 2,1	77	77 str
77,6	2	36,2	—		—	78
78,6	1	34,5	—		—	79
79,4	1	33,2	—		80	—
80,8	6	31,0	78,6 m	− 2,2	81	81, 82 str
83,5	3	26,6	81,1 m	− 2,4	83	83 str
86,3	1	22,1	—		86	86
86,6	2	21,5	84.7 s	− 1,9	—	87 str
88,2	3	19,0	—		88	—
89,3	2	17,3	—		—	89
90,8	1	14,8	—		—	—
91,1	3	14,3	88,3 s	− 2,8	91	91
92,4	0	12,2	—		93	—
93,5	0	10,5	—		—	94
95,8	1	06,8	—		—	—
96,2	2	06,1	93,7 s	− 2,5	96	96
96,8	0	05,2	—		—	—
97,6	0	03,8	—		—	—
98,6	3	02,2	96,3 s	− 2,3	99	99
2501,6	2	3997,4	99,1 s	− 2,5	2501	2502
04,2	0	93,3	—		—	—
05,8	1	90,7	2504,4 ss	− 1,4	06	05
08,6	1	86,3	06,3 ss	− 2,3	09	08
09,1	1	85,5	—		—	09, 11
12,9	3	79,6	10,4 s	− 2,5	12	13 str
14,1	3	77,5	? 15,5. 17,8 ss		14, 20	16 str
22,05	3	65,1	20,1 s	− 2,0	22	21
24,1	1	61,8	—		24	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ	i	n	Grebe (Gitter)	Diff.	Grebe (Spektrograph)	Hartley (Table I)
2526,45	2	3958,1	—		2526	2526 str
26,9	4	57,4	2524,5 m	– 2,4	—	—
27,3	3	56,7	—		—	28 str
28,6	10	54,7	A 26,0 f	– 2,6	28, 30	29 str
34,05	2	46,2	—		—	33 str
34,5	5	45,6	32,1 m	– 2,4	34	34 str
37,0	1	41,7	—		—	—
38,9	7	38,7	36,2 f	– 2,7	39	38 str
41,8	3	34,3	—		—	42
44,5	1	30,1	—		—	44
44,8	2	29,5	42,4 s	– 2,4	45	—
45,7	1	28,2	—		—	—
46,6	2	26,8	—		—	47
47,9	2	25,0	—		—	—
49,3	1	22,6	—		—	—
49,7	4	22,0	47,3 s	– 2,4	49	50 str
50,8	0	20,3	—		—	52 str
52,3	1	18,1	—		52	53, 54
54,5	1	14,6	52,1 ss	– 2,4	55	—
55,6	1	12,9	—		—	56
57,6	3	09,9	55,5 s	– 2,1	58	58 str
60,7	3	05,2	58,0 s	– 2,7	61	60 str
65,3	1	3898,2	—		65	63
68	2	94	? 65,5 m	? – 2,5	68	67
68,5	2	93,3	—		70	70, 71
73,5	0	85,8	—		—	—
74,4	0	84,4	? 72,4 m	? – 2,0	74	—
79,1	1	77,3	76,7 ss	– 2,4	79	80
83,8	0	70,3	81,9 ss	– 1,9	83, 85	83, 85
86,7	1	65,9	—		—	89
89,1	8	62,4	A 87,0 ff	– 2,1	89, 91	91 str
94,8	1	53,8	—		95	—
95,15	5	53,3	92,9 f	– 2,2	—	96 str
97,1	1	50,5	—		—	—
99,9	6	46,4	97,8 ff	– 2,1	2600	2600 str
2602,9	4	41,9	2601,3 s	– 1,6	03	02 str
05,7	1	37,7	03,9 m	– 1,8	—	05 str
06,0	2	37,3	—		06	06 str
07,1	1	35,8	—		08	08 str
08,9	1	33,1	—		—	—
10,8	1	30,2	—		—	—
11,15	4	29,7	09,3 f	– 1,9	11	11 str
13,85	2	25,8	12,4 s	– 1,5	14	13 str
16,2	1	22,4	14,7 m	– 1,5	16	16
17,4	1	20,5	—		—	17, 19
22,0	1	13,9	—		22	21, 22
22,6	2	12,9	21,1 m	– 1,5	—	—
24,8	0	09,8	—		24, 26	25
27,4	0	06	? 25,4 m	– 2,0	27, 29, 31	27, 28, 31
33	0	3797,9	31,6 ss	– 1,4	33	33
35,8	1	93,9	34,4 ss	– 1,4	35, 39	36, 39
43,4	0	83,1	? 46,2 s		43, 47, 55	44, 47, 50, 55
57,4	2	63,1	55,2 s	– 2,2	57	58, 60, 64, 67
67,0	3	49,5	65,9 m	– 1,1	67	69 str

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ	i	n	Grebe (Gitter)	Diff.	Grebe (Spektrograph)	Hartley (Table I)
2673,3	1	3740,7	2671,8 s	– 1,5	—	2672 str
78,5	2	33,5	76,9 s	– 1,6	2678	75, 78, 80, 83
84,8	0	24,7	84,1 ss	– 0,7	84	88, 89
90,2	1	17,3	88,9 ss	– 1,3	89, 95	92, 95, 98
	—		—		2700, 05	2709, 32, 36, 44

grund noch auffinden kann, dagegen verschwinden. Platten von solcher Eindruckskraft sind allerdings schwer zu bekommen und noch weit schwerer bei den Monoderivaten.

In ihnen geht der augenfällige Säulenbau, der in den Xylolen usw. wie es scheint[12]) wieder deutlicher wird, vor der Hand so gründlich verloren, daß Cremer bei seinem Versuch, das Toluolspektrum aufzulösen, einen ganz anderen Bau, und zwar nach Deslandresschen Serien, annehmen zu können glaubte. Durch zweierlei kommt dies Gegensätzliche im Ausdruck zustande: In allen Derivatspektren ist die wenigst gebrochene Gruppe die stärkste und von ihr aus fällt die Intensität nach kürzeren Wellen hin schnell ab, während sie sich im Benzol ziemlich erhält. Dazu komplizieren sich die Gruppen im einzelnen und überdecken sich; die Ausdehnung der Spektren ist dabei viel kleiner. Wohl aber sieht man sogleich eine Verwandtschaft der Spektren bei Körpern mit chemisch „gesättigten" Substituenten, wie Halogen und Alkyl, von denen ich Toluol, Chlor- und Brombenzol untersucht habe.

2. **Toluol.** In einer speziellen Arbeit über das Toluol — Literatur vgl. darin — hat Cremer[13]) auf Grund genauer Messungen eine Zerlegung des Spektrums durchgeführt, die, von einigen starken Banden ausgehend, sonst so wenig der Intensitätsverteilung entspricht, daß er selbst die auffälligsten Unregelmäßigkeiten betonen muß; er meint, „es wäre ein wesentlicher Schritt zur Erklärung dieser eigentümlichen Erscheinung getan, wenn es gelänge, auch in der Lage dieser anscheinend störenden Banden eine Gesetzmäßigkeit festzustellen". Wichtiger ist an dieser Stelle, daß seine Gesetzmäßigkeit außerdem auch den gemessenen Werten sich schlecht anpaßt (vgl. Tabelle 2). Denn dadurch, daß er die durchweg erheblichen Spannungen zwischen den berechneten „wahren" Werten und den gemessenen bei seinen Messungsfehlern erklärlich glaubt, verlieren seine Werte ihre Zuverlässigkeit. So wurde eine Neuuntersuchung nötig, deren Ergebnisse in Tabelle 2 enthalten sind.

Tabelle 2.

Toluol.

λ	i	n	Cremer λ gefunden	Cremer λ berechnet	λ	i	n	Cremer λ gefunden	Cremer λ berechnet
	—		—	—	2583,1	1	3871,3	—	—
2394	0	4177	2394,0	2393,4	85,0u	7	68,4	*2584,9	2585,2
95	0	75,5	—	—	89,0	2	62,5	89,5	89,0
2407–10	0	55–49	2407,4	2406,6	90,8	2	59,8	—	—
20–24	0	33–25	19,9	22,1	95,7	1	52,5	95,5	93,8
	—		24,0	25,8	97,2u	1	50,3	—	—
32–35	0	12–07	32,8	33,4	99,6	1	46,7	—	—
44,5	0	4090,8	44,4	43,7	2600,4	8	45,6	**2600,3	98,1
49	0	83,3	48,9	47,6	02,5 br	8	42,5	*** 02,7	2602,7
62,2	1	61,4	62,1	60,2	06,5 br	3	36,6	06,7	07,1
64,4	2	57,8	*64,3	64,1	10,9	1	30,1	—	—
65,1	4	56,5	—	—	12,8	3	27,3	12,1	11,4
71,0 B?	1	46,9	70,7	71,9	14,9 br	6	24,2	* 14,9	15,8
76	1	38,8	76,9	75,8	16,0	6	22,6	—	—
78,4	2	34,9	—	—	18,7	1	18,7	19,3	20,2
80,3	1	31,8	—	—	23,4	1	11,8	23,7	24,6
	—		83,1	83,1	27,1	1	06,5	—	—
89,1	2	17,5	88,7	87,0	30,2	9	02,0	** 30,3	29,0
91,0	2	14,4	90,5	91,0	34,3	2	3796,0	—	—
	—		94,8	94,9	35,1	8	95,0	** 34,9	33,5
2502,5u	1	3996	2502,8	2502,9	39,3	2	88,9	39,1	37,9
03,4	1	94,5	—	—	40,6	2	87,1	—	—
05,4	3	91,4	04,9	06,9	42,5	3	84,3	42,7	42,4
07,3 br	2	88,4	07,5	08,5	43,9	3	82,3	—	—
11,7u	1	81,4	11,2	12,6	47,2	2	77,6	47,0	46,8
12,8	1	79,6	—	—	51,2u	1	71,9	51,1	51,3
16,4u	1	73,9	16,6	16,6	55u	1	66,5	55,0	55,8
18,6	2	70,5	—	—	59,5	2	60,1	59,5	60,3
19,8	1	68,6	—	—	62,8	1	55,4	62,8	64,8
22,2	4	64,7	22,0	20,7	66,3	1	50,5	—	—
24,3u	4	61,5	24,2	24,7	67,2	10	49,2	*** 67,2	—
28,1	0	55,5	29,1	28,8	71,5	5	43,2	* 71,5	—
28,7 B?	1	54,6	—	—	73,6u	3	40,3	73,7	73,9
30,4	1	51,9	—	—	75,9	2	37,1	75,8	—
36,2	2	42,9	*36,3	37,0	78,0	3	34,1	78,5	78,5
36,8	3	42,0	—	—	80,2	6	31,0	80,1	—
38,8	5	38,8	38,8	36,8		—		83,5	83,1
40,9	3	35,7	40,6	41,0	84,4	2	25,2	85,1	—
50,2u	4	21,3	*50,1	49,3	86,5u	—	22,3	86,5	87,7
60,0	2	06,3	59,8	61,8	87,2u	—	21,3	—	—
64,3	1	3899,7	—	—	91,6	—	15,3	—	—
65,2	5	98,3	65,1	66,0	93,1	2	13,2	92,5	—
67,2	6	95,3	**67,3	68,2		—		98,8	—
69,8	2	91,4	70,0	70,2	2704,9	1	3697,0	2704,7	—
71,9 br	3	88,2	72,1	72,4		—		07,2	—
77,1	1	80,3	77,9	76,7	12,6	1	86,5	12,8	—
79,2	4	77,2	*79,5	80,9		—		19,0	—
80,4	4	75,4	—	—	24,6	1	70,3	24,4	—

Man sieht aus der Tabelle, daß die Messungen Cremers in ihrer Mehrheit sich sehr gut behaupten, und daraus weiter, daß seine Formel, die später von Weimer[14]) nur auf Grund einer offensichtlichen Ähnlichkeit beider Spektren auch auf das Äthylbenzol übertragen wurde, nicht länger aufrecht zu halten ist.

Die relativ geringe Zahl der meßbaren Banden deutet an, daß die einzelnen Gruppen des Spektrums schwer auf die Platte zu bekommen sind. Die günstigste Temperatur liegt bei 10 cm Schicht bei 20^0, bei 3 cm zwischen 35 und 50^0; ich habe aber etwa zwölf Aufnahmen bei ungefähr diesen Bedingungen benutzen müssen, um für die angegebenen Banden den Messungsfehler auf $\pm$ 0,2 A.-E. einschränken zu können.

Allerhand unpräzisen Vorstellungen gegenüber, über die auch Hartley beim Vergleich von Toluol- und Benzolspektrum nicht hinausgekommen ist, will ich hier einmal betonen, daß gemeinsame Banden in den untersuchten Spektren nicht vorkommen — außer der einzigen jedenfalls fremden Linie 2536,6, daß allgemein jedes Spektrum ganz und gar selbständig ist. Es geht nicht an, wie Baly getan hat, einzelne Gruppen im Spektrum herauszuheben und mit solchen von ähnlicher Lage in anderen Spektren in Beziehung zu bringen, um sie etwa einer bestimmten Atomgruppierung zuzuschreiben. Es war das überhaupt nur so lange möglich, als man den Bau der „Bänder" nicht erkennen konnte, wie es in flüssiger Schicht bisher der Fall war.

3. **Halogenbenzole.**[15]) Die Tabelle 3 enthält meine Messungen im Chlor- und Brombenzolspektrum, verglichen mit denen von Grebe und von Purvis. Vom Jodbenzol war ein Bandenspektrum nicht zu bekommen — Purvis hat das gleiche noch bei anderen Jodderivaten des Benzols gefunden, obgleich die entsprechenden Chlor- und Bromabkömmlinge selektiv absorbierten —, und Fluorbenzol stand mir nicht zur Verfügung; mittlerweile, als der Stoff im Handel zu bekommen war, hat Frl. Strasser im hiesigen Institut die Untersuchung übernommen. Die beiden Spektren des Chlor- und Brombenzols — als Ganzes betrachtet — entsprechen sich augenfällig; man sieht indes schon aus den Differenzen in der letzten Kolonne, daß eine unregelmäßige Verschiebung gegeneinander vorliegt, in der nichts Gesetzliches zum Ausdruck kommt. Nur diese Unregelmäßigkeit sollen die Differenzen illustrieren; sie sind zudem teilweise willkürlich, man kann z. B. nicht nach dem Augenschein entscheiden, ob Br 2629,7 neben Cl 2622,7 oder 2624,2 zu setzen ist. Demnach sind

Tabelle 3.

Bezeichnungen bei Purvis: f. str = fairly strong, str = strong, w = weak, v. w = very weak, m. w = moderately weak, m. str = moderately strong. B = Benzolverunreinigung, : = doppelt, br = breit (wahrscheinlich zusammengesetzt).

Chlorbenzol					Brombenzol					Verschiebung
λ	i	n	Grebe	Purvis	λ	i	n	Grebe	Purvis	
	—		2356	—		—		—	—	—
	—		61, 69	—	2401	0	4165	—	—	—
	—		99	—	09,2	0	50,7	—	—	—
2416,0 B	1	4139,1	2414	—	14,6 B	1	41,5	—	—	—
26,6	1	21,1	23	—	16,1 B	5	39,0	2413	—	—
28,4	0	17,9	—	—	19,6	0	32,9	—	—	—
32,5:	2	11,0	—	—	21,5	1	29,7	18	—	—
34,5:	2	07,6	—	—	25,5 B	2	22,8	22	—	—
37,5	1	02,6	—	—	28,5 B	3	17,8	—	—	—
39,7	1	4098,9	—	—	33,0	1	10,2	—	—	—
41,3	1	96,2	—	—	36,2	2	04,8	—	—	—
43,1	1	93,2	—	—	37,9	1	01,9	—	—	—
47,8	1	85,1	—	—	48,4	1	4084,3	—	—	—
49,9	2	81,7	—	—	49,7	1	82,0	—	—	—
61,8	0	62,1	—	—	51,7	1	78,8	—	—	—
65,0	1	56,8	—	—	53,9	1	75,1	—	—	—
66,8	2	53,8	2467	—	55,8	1	72,0	—	—	—
68,5	1	51,0	—	—	60,0	1	65,0	—	—	—
71,1 B	3	46,8	69	—	64,5	0	57,6	—	—	—
72,8	2	44,0	—	—	69,3	0	49,7	—	—	—
74,9	2	40,5	73	—	71,1 B	7	46,8	2468	—	—
77,0	0	37,1	—	—	76,6 B	2	37,8	74	—	—
79,7	0	32,7	—	—	76,8	1	37,5	—	—	—
80,7 B	1	31,1	—	—	78,6	2	34,5	—	—	—
87,3	1	20,4	—	—	80,8 B	3	30,9	2478	2488 v. w	—
90,8	5	14,8	2489	2495 v. w.	94,4	3	08,9	—	2500 v. w	5,9
91,3	5	14,0	—	—	98,1	1	03,0	—	—	—
93,4	0	10,6	—	—	2503,3	0	3994,7	—	—	—
94,4	1	09,0	—	—	04,9	1	92,0	—	—	—
96,3	1	06,0	—	—	07,1	1	88,7	—	—	—
97,9	1	03,2	—	—	08,8	2	85,9	—	12 v. w	—
98,2	2	02,9	—	—		—		—	—	—
99,9	2	00,2	—	—		—		—	—	—
2500,4	2	3999,4	—	—		—		—	—	—
02,3	1	96,4	—	—		—		—	—	—
02,6	1	95,8	—	—		—		—	—	—
04,8	3	92,4	—	—		—		—	—	—
07,0	3	88,9	—	—	10,7	1	83,0	—	—	5,9
08,5	1	86,4	—	—	12,6	1	79,9	—	—	—
09,2	1	85,3	—	—	14,2 ?		77,4	—	—	—
10,6	1	83,1	—	—	17,3 ?		72,5	—	—	—
12,9	0	79,5	—	—	22,5	0	64,3	—	—	—
17,1	1	72,8	—	—	26,7	1	57,7	—	—	—
19,3	2	69,2	—	—	28,6 B	8	54,8	2526	—	—
21,8	1	65,4	—	—	31,5 br	2	50,2	—	34 v. w	—
23,4	1	62,9	—	—	33,2	1	47,6	—	35 v. w	—
24,6	2	61,0	2522	2526 v. w	34,5 B	2	45,6	32	—	—
26,5	2	58,0	24	—	35,2	2	44,5	—	38 v. w	—
28,5 B	3	54,9	27	—		—		—	—	—

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Chlorbenzol					Brombenzol					Verschiebung
λ	i	n	Grebe	Purvis	λ	i	n	Grebe	Purvis	
2530,6	0	3951,6	—	—		—		—	—	—
30,9	2	51,0	—	—		—		—	—	—
31,4	2	50,4	—	—		—		—	—	—
33,0u	4	47,8	2537?	2533 v. w	2536,95	2	3941,7	—	—	6,1
35,1u	2	44,6	—	—	38,85 B	4	38,8	—	—	—
35,8	1	43,6	—	36 v. w	40,4	1	36,4	—	2545 w	—
36,9	1	41,8	—	—	46,4	0	27,1	—	—	—
38,9	1	38,7	—	38 v w	49,8	1	21,9	—	—	—
42,1	—	33,8	—	—	51,6	1	19,1	—	—	—
43,7	0	31,3	—	—	52,7	2	17,4	—	—	—
46,0	1	27,8	45	—	56,6	2	11,4	—	—	—
48,5	1	23,9	—	—	61,2	1	04,4	—	—	—
49,7	2	22,1	48	—		—		—	—	—
52,8	2	17,3	—	—		—		—	—	—
54,8	1	14,2	—	55 w		—		—	—	—
57	1	10,8	—	—		—		—	—	—
58,0	3	09,3	56	57 w	64,9	3	3898,7	2562	65 f. str	10,6
59,6	4	07,0	—	60 w	66,8	3	95,8	—	67 f. str	10,3
60,1	4	06,1	—	—	68,8	2	92,9	—	—	—
61,7	2	03,7	—	62 w		—		—	—	—
63,5	1	00,8	—	—		—		—	—	—
64,6	4	3899,3	63	64 w		—		—	—	—
65,3	1	98,2	—	—		—		—	—	—
66,6	6	96,1	65	66 w	70,75	4	89,9	—	70 f. str	7,2
68,5	2	93,3	—	—	72,8	2	86,8	—	72 f. str	—
69,0	4	92,6	—	69 w	74,7	3	84,0	—	—	—
70,7	2	90,0	—	71 w	76,1	0	81,8	—	—	—
71,2	1	89,3	—	—	78,4	0	78,4	—	—	—
72,9	2	86,6	—	—	80,1	1	75,8	—	—	—
74,6	2	84,0	—	—	81,8	1	73,3	—	—	—
76,6	1	81,1	—	—	83,7	0	70,4	—	—	—
78,2	1	78,7	—	—	85,6	0	67,6	—	—	—
79,9	2	76,1	—	—	87,9	0	64,1	—	2592 w	—
82,1	1	72,7	—	—	89,1 B	6	62,4	86	—	—
84,0	1	70,0	—	—	93,3	0	56,1	—	—	—
87,2	3	65,2	2585	2586 w	94,5	3	54,4	92	98 f. str	10,8
89,1 B	3	62,4	87	88 w	95,1 B	3	53,4	—	—	—
91,0	1	59,6	—	91 w	97,3	1	50,2	—	2601 v. w	—
92,5	1	57,3	—	—		—		—	—	—
94,0u	1	55,1	92	94 f. str		—		—	—	—
94,3	5	54,6	—	95 f. str	98,4:	6	48,5	97	02 str	6,6
96,2u	5	51,8	—	97 v. w	2600,2	6	45,8	—	04 str	6,0
97,7	2	49,6	96	99 f. str	02,5	2	42,4	—	07 w	—
2600,0	1	46,2	98	? 2600 f. str	02,9 B	3	41,9	—	—	—
00,7	2	45,1	—	—	04,2:	2	39,9	—	—	—
03,8	2	40,5	—	03 w	07,1	0	35,7	—	—	—
04,2	3	40,0	—	05 w	08,6:	1	33,5	—	12 v. w	—
05,8	1	37,6	—	—		—		—	—	—
07,9	2	34,5	—	07 f. str	13,65	3	26,1	—	20 v. w	8,4
09,9	2	31,6	—	10 w		—		—	22 v. w	—
10,4	2	30,8	—	—		—		—	—	—
12,1	0	28,3	—	—	19,8	0	17,1	—	24 v. w	—
12,7	2	27,5	—	12 w	20,9	1	15,5	—	26 v. w	—

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Chlorbenzol					Brombenzol					Verschiebung
λ	i	n	Grebe	Purvis	λ	i	n	Grebe	Purvis	
2613,8:	4	3825,8	2612	2615 w	2621,3	1	3814,9	—	—	—
16,9 br	2	21,4	15	17 w	23,6 br	2	11,6	—	2628 v. w	—
19,3 br	2	17,7	—	19 w	25 ?			—	30 v. w	—
	—		—	? 21 f. str	28,4	0	04,6	—	33 v. w	—
22,7	3	12,9	21	22 f. str	29,7	4	02,7	2627	35 str	10,2
24,2	5	10,7	22	24 f. str		—		—	37 w	—
27,0	1	06,6	—	26 w		—		—	—	—
28,4	1	04,6	—	29 w		—		—	—	—
29,6:	8	02,9	28	30 w	33,8	6	3796,7	31	38 f. str	6,2
31,8	8	3799,6	30	32 m. w	35,75	6	93,9	33	40 f. str	5,7
33,7	4	96,9	32	34 m. w.	37,8	3	91,0	—	43 f. str	—
34,3	3	96,0	—	—	39,9	4	88,0	—	45 f. str	—
35,9	4	93,7	34	36 m. w	42,3	0	84,6	—	47 v. w	—
37,8	1	91,1	37	38 m. w	44,2	1	81,9	—	—	—
40,1	2	87,7	38	—	45,7	1	79,7	—	—	—
42,1	1	84,9	—	42 w	47,2	1	77,6	—	—	—
43,5:	3	82,9	41	43 w	49,4	2	74,4	—	52 w	8,5
45,8:	2	79,7	44	46 w	51,3	2	71,7	49	55 w	8,0
47,7	1	76,9	—	48 w		—		—	—	—
48,5	1	75,7	—	—	54,0	0	67,6	—	—	—
49,4	1	74,5	—	—	55,8	1	65,3	—	57 w	—
50,0	2	73,6	48	50 w	57,6 br	1	62,8	—	60 w	—
52,2	2	70,5	—	52 w	59,7	1	59,8	—	62 v. w	—
53,9	0	68,0	—	53 v. w		—		—	63 v. w	—
54,9	0	66,6	—	55 v. w		—		—	65 v. w	—
56,5	1	64,4	56	—		—		—	—	—
57,5	1	63,0	—	—		—		—	—	—
60,5 u	7	58,7	59	61 str	64,7	7	52,7	62	66 str	6,0
	—		—	—	65,0	8	52,3	—	—	—
63,0 br	1	55,2	63	63 v. w		—		—	71 w	—
64,7	3	52,8	65	64 str	69,0	4	46,7	67	72 str	6,1
67,0	1	49,6	—	67 w	69,4	4	46,2	—	—	—
67,5	1	48,8	—	—	71,3	0	43,5	—	—	—
68,8	2	47,0	69	69 f. str	71,8	1	42,8	—	—	—
69,4	1	46,2	—	—	73,5	2	40,4	—	—	—
71,0	2	43,8	—	72 f. str	75 ?	0		—	—	—
71,4	3	43,4	—	—	78,9	1	32,9	—	—	—
73,2	1	40,8	—	73 v. w		—		—	—	—
74,6	1	38,8	—	—		—		—	—	—
75,0	3	38,3	73	74 f. str	80,7	2	30,4	79	86 f. str	7,9
77,5	3	34,8	—	—	84,8	1	24,7	—	—	—
77,8	3	34,4	76	78 v. w	85,1	3	24,3	—	—	—
79,2	1	32,5	—	—	89,4	2	18,3	88	89 f. str	—
81,6	2	29,1	78	81 v. w	91,4	2	15,5	—	—	—
82,2	2	28,3	80	82 v. w	96,5	0	08,5	—	95 v. w	—
84,3	1	25,4	84	84 v. w		—		—	99 v. w	—
88,9	2	19,0	87	—		—		—	2702 v. w	—
91,8	1	14,9	—	—		—		—	—	—
93,4	1	12,8	—	—		—		—	—	—
97,9	10	06,6	96	98 str	2702,1:	10	00,8	2701	07 f. str	5,6
2700,7	3	02,7	99	2701 w		—		—	10	—
02,3	6	00,5	2702	03 str	06,6	5	3694,7	04	11 f. str	—
04,9	1	3697,0	—	—	07,0:	3	94,1	—	—	—

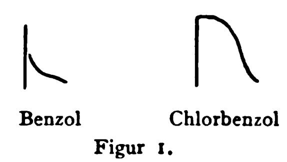
Tabelle 3 (Fortsetzung).

Chlorbenzol					Brombenzol					Verschiebung
λ	i	n	Grebe	Purvis	λ	i	n	Grebe	Purvis	
2705,3	2	3696,4	—	2706 w	2709,1	1	3691,3	—	—	—
06,7	3	94,5	2705	08 m. w	11,2	3	88,4	3709	—	—
07,4	1	93,6	—	—	11,7	1	87,7	—	—	—
08,8	2	91,6	07	10 m. w	12,4	1	86,8	—	—	—
11,2	2	88,4	—	12 m. str	15,8	1	82,3	—	—	—
11,8	1	87,6	—	—	16,5	1	81,2	—	—	—
12,7	5	86,4	11	15 str	18,5	3	78,5	—	2720 f.str	7 9
15,6	2	82,4	—	17 w	20,4	1	76,0	—	22 w	—
16,2	2	81,6	—	—	23,0	2	72,4	—	—	—
17,2	3	80,3	16	19 w	25,2	2	69,4	26	—	—
18,8	1	78,0	—	20 w	27,9	1	65,9	—	—	—
19,7 br	1	76,9	19	21 w	29,5	1	63,7	—	—	—
21,6	1	74,3	—	—	34,8	1	56,5	—	—	—
23,7 br	1	71,5	—	—		—		—	—	—
25,1	1	69,6	—	—		—		—	—	—
26,2	1	68,1	—	—		—		—	—	—
27,4	2	66,4	26	—		—		—	—	—
28,8	1	64,5	—	—		—		—	—	—
32,0	1	60,5	—	—		—		—	—	—
33,6 br	1	58,2	—	—		—		—	—	—
36,4	0	54,4	—	—		—		—	—	—
37,8	0	52,5	—	—		—		—	—	—
41,9 ?		47,1	—	—		—		—	—	—
43,6	2	44,8	42	45 f. str	47,6	1	39,5	—	59 w	5,3
48,1	0	38,9	—	—		—		—	—	—
50,6	2	35,7	49	—	52,4	1	33,2	—	61 w	—
55,0	1	29,7	—	—		—		—	—	—
59,0 ?		24,5	—	—		—		—	—	—
61 ?		21,7	—	—		—		—	—	—
65,5 ?		15,9	—	—		—		—	—	—

die Spektren im wesentlichen selbständig, und das hat auch Purvis aus seinen Platten ablesen können. Mehr läßt sich aber nicht mit seinen Werten anfangen: im Chlorbenzol ist eine Parallelsetzung zwar zahlenmäßig durchführbar, wobei Unstimmigkeiten genug bleiben; insbesondere scheint sie dann mit der Besprechung bei Purvis nicht im Einklang. Jedenfalls sind im Brombenzol Abweichungen bis 5 A.-E. die Regel, während z. B. die Gruppe 2565, die er ähnlich im Chlorbenzol gesehen hat, übereinstimmt. Ebenso wird durch eine Gegenüberstellung der vier Gruppen, die in beiden Spektren vorkommen sollen, das Material nicht brauchbarer, denn unter den 16 Chlorbenzolbanden sind sechs angegeben als dritte und vierte Gruppe, die sich unter seinen Messungen überhaupt nicht finden. Man wird es danach auch verstehen, wenn Purvis die einzelnen Banden mehr als breite Linien — wie im Anilin und Pyridin — an-

sieht und in Gegensatz zu den Benzolbanden stellt. Im Anilin und Pyridin handelt es sich in der Tat um Linien, aber im Halogenbenzol sind die Schatten so deutlich wie im Benzol.

Dennoch besteht zwischen Benzôl- und Halogenbenzolbanden wohl ein Unterschied. Im Chlorbenzol — und auch Toluol — scheint die Kantenlinie nicht homogen zu sein, die Banden sehen, mit Benzolbanden verglichen, etwa wie in der Figur aus.



Benzol Chlorbenzol
Figur 1.

Es finden sich im Chlorbenzol auch Banden, die gar nicht eigentlich scharfe Kanten haben, wahrscheinlich vielmehr Vorbanden, die aber zur Struktur der Bande zu gehören scheinen; diese in der Tabelle mit u bezeichneten Wellen, die im II. Teil zu einer Serie sich zusammenschließen werden, werden bei größerer Dispersion wohl eine besondere Korrektur erfahren. Die Inhomogenität kommt dann besonders im Brombenzol zum Ausdruck; dort sind einige Banden auf den besten Platten in mehrere Linien — zwei oder drei — aufgelöst, was in der Tabelle durch einen Doppel- bzw. Tripelpunkt ausgedrückt ist.

Die günstigsten Bedingungen sind für Chlorbenzol bei 10 cm Schicht 40°, bei 2,5 cm Schicht 50°; ich habe bei der Auswertung vielleicht zwölf gute Aufnahmen benutzt. Für Brombenzol, dessen Spektrum schwieriger zu bekommen ist, erhielt ich die ausdrucksvollste Platte bei 5 cm Schicht und 75° (und geeigneter Belichtungszeit).

Im Chlorbenzol — im Brombenzol muß man dasselbe mühsam heraussuchen — fällt der schöne Bau der wenigst gebrochenen, zugleich stärksten „Gruppe“ auf, d. i. fast alles, was auf 2698 nach längeren Wellen noch folgt. Man sieht ferner vor allem Doublets mit zwei gleichstarken Komponenten, ähnlich übrigens dem Toluol, wo solche Paare auch von Hartley als charakteristisch beobachtet wurden: "The bands of toluene appear generally in pairs of similar intensity". Am wichtigsten ist hier, daß ich bei geeigneter Reduktion des Spektrums Platten bekommen habe, bei 2,5 cm Schicht etwa bei 38°, auf welchen der Säulenbau des Benzols an diesen Doublets wieder frappant erscheint: einige Banden bzw. besonders Banden-

paare springen dann aus dem Spektrum vor, sich sofort zu einfachen Serien ordnend; man meint fast — wie im Benzol —, man brauche die Messung schließlich nur durchzuführen, um das Urteil des Auges zu bestätigen. Man findet dann allerdings, daß das doch nicht der Fall ist.

Während nach dem Gesagten bei einer Durchmusterung der Platten die Spektren des Chlor-, Brombenzols und Toluols unter sich einen offensichtlichen Zusammenhang haben und auch — wenigstens im Chlorbenzol — der Serienbau des Benzols, ohne daß er durch einfache Reihen zu fixieren wäre, doch durchkommt, kommt man im Anilin und Phenol zu zwei neuen, auch unter sich ganz verschiedenen Typen. Die Chemie lehrt, daß substituierte „Gruppen" ihre Eigenschaften — z. B. den Energieinhalt — nach den Atomen oder Atomkomplexen richten, mit denen sie jeweils verbunden sind, ganz besonders in Bindung mit gewissen „negativ" genannten[16]) Gruppen, zu denen die Chemie auch den Benzolrest zählt. So ist gegenüber anderen Verbindungen ähnlicher Art (den Aminen) im Anilin die Besizität der NH_2-Gruppe stark herabgesetzt, und im Phenol (Karbolsäure) ist das H-Atom der OH-Gruppe nur mehr so locker gebunden, daß es Ionenbeweglichkeit besitzt (Phenol ist sauer). Der Benzolrest bindet also von dem N- bzw. O-Atom einen ungewöhnlichen Affinitätsbetrag, und dem entspricht es, wenn in den Spektren die nun einmal für den Benzolring charakteristische Schwingung so wesentlich modifiziert und in so verschiedenen Typen gebracht wird.

4. **Anilin** ($C_6H_5NH_2$). Die vorliegenden Messungen von Koch[17]) sind für meine Zwecke unbrauchbar. Sie enthalten ziemlich gleichmäßig alle 3 A.-E. eine Bande, wobei die Fehlergrenze nach ihm bis ± 2 A.-E. betragen kann; so ist mit seinen Werten alles und nichts anzufangen. Die Angaben von Purvis[18]) sind bestimmter. Indes mit einem Vergleich zwischen den Werten von Koch und denen von Purvis ist nicht durchzukommen, und so blieb mir nur übrig, auch das Anilinspektrum noch einmal auszumessen, wenn auch am selben dispergierenden Apparat wie Koch.

Die Tabelle 4 enthält je das Mittel von Einzelwerten, die auf Platten unter folgenden Bedingungen der absorbierenden Schicht erhalten wurden:

$$\left.\begin{matrix}45^0\\50^0\\60^0\end{matrix}\right\}\ 10\text{ cm};\quad \left.\begin{matrix}47^0\\56^0\\70^0\end{matrix}\right\}\ 5\text{ cm};\quad \left.\begin{matrix}80^0\\95^0\end{matrix}\right\}\ 5\text{ cm};\quad \left.\begin{matrix}75^0\\90^0\end{matrix}\right\}\ 2{,}5\text{ cm}.$$

Tabelle 4. Anilin.

Bezeichnung bei Koch: sch = scharf, st = stark, m = mittelstark, br = breit, schw = schwach, A = Beginn einer neuen Bandengruppe; bei Purvis wie Tabelle 3.

λ	i	n	Koch	Diff.	Purvis	Diff.
	—		2608, 26, 32	—	—	—
2642,1	0	3784,8	40 s. schw	− 2,1	—	—
45,2	0	80,4	44 s. schw	− 1,2	—	—
	—	.	48 schw	—	—	—
52,5	0	69,9	52 schw	− 0,5	—	—
55,7	0	65,6	57 s. schw	+ 1,3	—	—
63,6	2	54,3	65 m	+ 1,4	—	—
66,6	1	50,1	69 s. schw	+ 2,4	—	—
	—		77 schw	—	—	—
	—		81 schw	—	—	—
92,9	1	13,5	87 schw	—	—	—
95,3	2	10,2	A 94 m. u. br	− 1,3	—	—
98,4	2	05,9	97 schw	− 1,4	—	—
2702 br	1	00,9	2700 schw. u. br	− 2,0	—	—
04,4	1	3697,8	—	—	—	—
06,9	1	94,5	05 schw	− 1,9	—	—
10,1	2	89,9	08 schw	− 2,0	—	—
13,1	1	85,8	12 schw	− 1,1	—	—
14,8	1	83,5	—	—	—	—
17,4	1	80,0	16 schw	− 1,4	2717,5 w., wide	+ 0,1
21,3	2	74,7	20 schw	− 1,3	20,5 w. wide	− 0,8
24,3	2—3	70,6	A 24 m	− 0,3	23 w. narr	—
28,1	2	65,6	29 schw	+ 0,9	? 25, 26,5 w. narr	—
32,9	3	59,1	33 m	+ 0,1	? 29, 30 mod. str	—
36,0	2	54,9	38 schw	+ 2,0	37 w. wide	+ 1,0
	—		41 schw	—	40 w. wide	—
44,2	2	44,1	45 m. br	+ 0,8	43 v w	− 1,2
45,3	2	42,6	—	—	44 v. w	− 1,3
54,4	3	30,6	A 57 sch	+ 2,6	54 mod. str	− 0,4
55,7	2	28,8	—	—	—	—
57,5	1	26,5	—	—	57,5 w	0
59,1	3	24,3	62 m	+ 2,7	59,5 mod. str	+ 0,4
64,1	1	17,8	—	—	—	—
65,0	1	16,6	65 sch	?	65,5 w	+ 0,5
66,3	3	14,9	69 m. br	+ 2,7	66,5 w	+ 0,2
67,8	2	12,9	—	—	68,5 w	+ 0,7
69,7 br	3	10,5	—	—	70,5 w	+ 0,8
71,8	2	07,8	74 m	+ 2,2	—	—
73,0	1	06,2	—	—	—	—
76,4	2	01,8	78 m	+ 1,6	78 v. w	+ 1,6
	—		—	—	81 v. w	—
81,6	2	3595,0	82 m	+ 0,4	83 w	+ 1,4
85,1	1	90,5	—	—	87 w	+ 1,9
86,6	1	88,6	87 schw	+ 0,4	—	—
88,7	1	85,9	—	—	—	—
89,6	3	84,7	91 m	+ 1,4	91,5	+ 1,9
90,9	1	83,1	—	—	—	—
93,7	4	79,5	95 sch	+ 1,3	95 w	+ 1,3
94,9	4	77,9	—	—	—	—
96,0	2	76,5	—	—	—	—
96,7 br	4	75,6	97 m	+ 0,3	98,5 w	+ 1,8
97,8	1	74,2	—	—	—	—

Tabelle 4 (Fortsetzung).

λ	i	n	Koch	Diff.	Purvis	Diff.
2799,9	2	3571,6	2800 m. br	+ 0,1	—	—
2801,0	3	70,2	—	—	? 2804,5 mod. str	+ 3,5
06,1 v	6	63,7	04 m	− 2,0	07 w.	+ 0,9
08,0	1	61,2	—	—	—	—
09,3	3	59,6	08 m	− 1,3	11 w	+ 1,7
12,6	2	55,4	12 m	− 0,6	15 w	+ 2,4
13,8	0	53,9	—	—	—	—
15,4	0	51,9	—	—	—	—
17,7	3	48,9	16 m. br	− 1,7	21 head of str band	+ 3,3
18,7	3	47,7	—	—	—	—
20,8	1	45,1	—	—	—	—
22,7	1	42,7	—	—	—	—
24,1	2	41,0	23 s. schw	− 1,2	26,5 v. w	+ 2,4
25,5	1	39,2	—	—	28 v. w	+ 2,5
27,3	1	36,9	—	—	—	—
28,7	4	35,2	26 m	− 2,7	30,5 v. w	+ 1,8
30,3	4	33,2	—	—	32,5 w	+ 2,2
31,8 br	3	31,3	—	—	34,5 w	+ 2,7
33,6 v	7	29,0	A 30 sch	− 3,6	36 w	+ 2,4
35,7	1	26,5	32 schw	− 3,7	—	—
36,9	3	25,0	33 m	− 3,9	38 w	+ 1,1
38,4	3	23,1	—	—	—	—
39,7	3	21,5	37 m	− 2,7	41,5 v. w	+ 1,8
41,8	1	18,9	—	—	44,5 v. w	—
43,2	1	17,2	40 m	− 3,2	—	—
45,0	2	14,9	—	—	47 v. w	+ 2,0
46,9	3	12,6	44 m	− 2,9	49 v. w	+ 2,1
48,4	2	10,8	—	—	—	—
49,8 br	1	09,1	48 schw	− 1,8	51,5 v. w	+ 1,7
52,0 br	2	06,3	50 schw	− 2,0	54 w	+ 2,0
—			—	—	56 w	—
54,7	3	03,0	52 m	− 2,7	57 mod. str	+ 2,3
57,3 v	7	3499,7	56 st. br	− 1,3	59,5 str	+ 2.2
60,4	3	96,0	60 m	− 0,4	62 w	+ 1,6
62,2	2	93,8	61 schw	− 1,2	64 w	+ 1,8
64,7	3	90,8	63 m	− 1,7	66 w	+ 1,3
66,2	2	88,9	—	—	68 w	+ 1,8
67,5	0	87,4	66 schw	− 1,5	—	—
69,0	0	85,5	—	—	—	—
70,2	7	84,1	A 69 st. br	− 1,2	70 w	− 0,2
71,4	8	82,7	71 st. br	− 0,4	71 w	− 0,4
73,3 br	6	80,3	—	—	74 w	+ 0,7
74,8	4	78,5	? 75, 76 st. br	—	75 w	+ 0,2
76,6 br	3	76,3	—	—	77 w	+ 0,4
78,0 br	3	74,6	—	—	79 w	+ 1,0
79,3	1	73,1	80 schw	+ 0,7	—	—
80,5	1	71,6	—	—	—	—
83	2	68,6	—	—	—	—
86,0	1	65,0	? 85 st. br	—	—	—
89,5	1	60,8	? 89 st. br	—	—	—
90,4	3	59,7	92 sch	+ 1,6	91 mod. str	+ 0,6
93	1	56,6	94 s. schw	+ 1,0	94 v. w	+ 1
95,5 v	7	53,6	96 sch	+ 0,5	97 str	+ 1,5

Tabelle 4 (Fortsetzung).

λ	i	n	Koch	Diff.	Purvis	Diff.
2898,9	4	3449,5	2899 m	+ 0,1	2901 mod. str	+ 2,1
2901,3	1	46,7	? 2902 st. br	—	—	—
02,4	1	45,3	? 04 st. br	—	—	—
05,6	2	42,0	08 schw	+ 2,4	07 w	+ 1,4
07,6	0	39,3	10 schw	+ 2,4	—	—
08,6	1	38,1	12 schw	+ 3,4	10 w	+ 1
09,2	1	37,4	—	—	—	—
—		—	—	—	12,5 v. w	—
12,4 v	10	33,6	16 sch	+ 3,6	13,5 str	+ 1,1
14,9	1	30,5	—	—	—	—
15,9 v	6	29,4	20 st. br	+ 4,1	18 str	+ 2,1
19,4	2	25,3	23 st. br	+ 3,6	21,5 w	+ 2,1
22,6	0	22,0	—	—	24 v. w	+ 1,4
23,3	1	20,8	—	—	27,5 v. w	—
27,3	1	16,1	26 schw	− 1,3	30 v. w	+ 2,7
32,2	4	10,4	31 schw	− 1,2	34 mod. str	+ 1,8
36,0	1	06,0	—	—	—	—
37,4 v	10	04,4	A 36 sch	− 1,4	40 str	+ 2,7
41,0	6	00,2	40 schw	− 1,0	43 str	+ 2,0
44,6	2	3396,0	—	45	45 mod. str	+ 0,4
47,1	1	93,2	—	—	49 w	+ 1,9
48,3	0	91,8	? 48 sch	—	51 w	—
50,7	0	89,0	—	—	—	—
51,8	1	87,8	52 schw	+ 0,2	54,5	—
57,6	4	81,1	56 sch	− 1,4	58,5 mod. str	+ 0,9
61,5	2	76,7	60 m	− 1,5	62 mod. str	+ 0,5
63,6	0	74,3	64 schw	+ 0,4	64 w	+ 0,4
65,5	1	72,2	68 schw	+ 2,5	66,5 mod. str	+ 1,0
69,8	2	67,2	72 m	+ 2,2	70,5 mod. str	+ 0,7
	—		—	—	73 mod. w	—
74,4	3	57,9	A 77 sch	+ 2,6	74,5 mod. str	+ 0,1
	—		—	—	77 w	—
78,1	2	57,9	—	—	78 mod. w	− 0,1
81,4	1	54,2	—	—	81 w	− 0,4
83,9	2	51,3	—	—	85 w	+ 1,1
87,4	1	47,4	—	—	89 w	+ 1,6
	—		—	—	93 w	—
95,0	1	38,8	—	—	95 w	± 0
	—		—	—	3000 w	—
	—		—	—	05 w	—

Am günstigsten fand ich 70° bei 2,5 cm Schicht. Die Werte selbst schwanken um den Mittelwert bis ± 0,2 A.-E. Abweichung. Und zwar sind die Absorptionsstreifen diesmal als Linien, in der Mitte, gemessen.

In der Tat unterscheiden sich die Absorptionsstreifen des Anilins von normalen Emissionslinien nur durch ihre Breite, sie mögen etwa zwei- bis dreimal so breit sein wie die Fe-Linien oder wie gewisse Benzollinien, die allerdings ebenso fein wie die Fe-Linien erscheinen. Mögen die Linien demnach vielleicht nicht homogen sein — von einem Abschattiertsein ist sicher nicht die Rede; und

wenn Grebe und nach ihm Koch doch so etwas zu sehen glauben, so wird dies vom Wischen herrühren, die den stärksten Linien einseitig — wie immer nach Rot hin — angelagert sind. Diese, in der Tabelle durch ein v angedeutet, verschmelzen z. B. bei zu langer Schicht oder bei schlecht eingestellter Lupe für den Beschauer mit der hellen Linie zu einer gleichmäßig abschattierten Bande; im übrigen sind sie äußerst schwach, vielleicht scharfe Linien und ihrer Schwäche wegen nur an den stärksten Gruppen sichtbar. Man kann demnach im Anilin in gewissem Sinn von aufgelösten Banden sprechen: die bei ungünstigen Beobachtungsverhältnissen abschattiert erscheinende Bande zerfällt in eine starke wahrscheinlich inhomogene Linie und einen ganz schwachen Wisch, der vielleicht eine ebensolche Linie ist. Die Breite der Linien erreicht übrigens nur 0,2 bis 0,3 A.-E.; eine Messung der Kanten würde praktisch dieselben Werte geben. Durch die Gruppierung dieser Linien zusammen mit einer hinreichend ausdrucksvollen Intensitätsverteilung bleibt dennoch der Charakter eines Bandenspektrums erhalten. Was man von den Gruppen beobachten kann, reduziert sich zwar wesentlich auf Triplets, obgleich sie sicher komplizierter sind, im Ultravioletten gar auf Doublets, vielleicht durch mangelnde Intensität, vielleicht gesetzmäßig.

Ich habe diesmal die Differenzen gegen frühere Werte ausführlich in der Tabelle angegeben, damit man einmal sieht, wie dehnbar das alte Material ist. Die Abweichungen gehen bei Koch von -4 bis $+4$ A.-E.; dabei alle 3 A.-E. eine Bande! gleichwohl hat er alle diese Banden in einem prächtigen Serienbau untergebracht. Die Parallelsetzung mit Purvis' Werten wird auch erst durch eine zweite Charakteristik, die Intensität, möglich. Purvis glaubt einige Untergruppen zu beobachten, deutliche Doublets, deren ultraviolette Komponente jeweils die stärkere ist:

$$\left.\begin{matrix}2978\\2974{,}5\end{matrix}\right> 3{,}5 \qquad \left.\begin{matrix}2949\\2945\end{matrix}\right> 4 \qquad \left.\begin{matrix}2918\\2913{,}5\end{matrix}\right> 4{,}5 \qquad \left.\begin{matrix}2901\\2897\end{matrix}\right> 4;$$

man kann schon darin die zweite Gruppe nicht deuten. Aus der Besprechung bei Purvis bekommt man aber noch weitere Anhaltspunkte genug; so sollen enge Doublets mit gleichen Komponenten auftreten, auffällige Gruppen jedenfalls, die — obgleich diesmal die Intensität nicht stimmt — über die Parallelsetzung doch keinen Zweifel lassen. Es handelt sich bei diesen engeren Doublets allerdings nicht um Paare mit gleichen Komponenten, ähnlich etwa

dem Toluol und Chlorbenzol; sie dürften zufällig — durch Überlagerung verschiedener Serien — entstanden sein.

5. **Phenol** (Carbolsäure, C_6H_5OH). Als wichtigste auxochrome Gruppe neben NH_2 nennt man die Hydroxylgruppe; ich durfte daher vom Phenol am ehesten ein typisches Spektrum erwarten. Gleichzeitig ist das Dampfspektrum auch von Purvis[19]) behandelt worden. — Ich erhielt zunächst das Resultat, daß alle im Dampf des Jodbenzols[20]) aufgefundenen (schwachen) Linien in Wahrheit zum Phenol gehören als Hauptbanden eines Spektrums, das sich in weiteren Aufnahmen mehr und mehr entwickelte. Etwa 20 Aufnahmen waren nötig, bevor ich günstige Versuchsverhältnisse antraf, erhielt dann aber ein prachtvoll klares und einfaches Spektrum, übersichtlich wie kein anderes; das Phenolspektrum ist in der Tat zwar schwer scharf zu erhalten, doch für das Studium der Struktur solcher Spektren am geeignetsten.

Verwandt wurden jedesmal einige kleine Kristalle der reinsten Handelsware (Merck), auf einem Glasschälchen liegend; ich betone das, weil man in flüssiger Schicht eine Abhängigkeit des Spektrums vom Dissoziationszustand gefunden hat. Die Aufnahmen, die für die Messung in Betracht kommen, sind erhalten worden bei:

$$\left.\begin{matrix}36^0\\42^0\\55^0\end{matrix}\right\}\ 25\text{ cm};\quad \left.\begin{matrix}45^0\\50^0\\53^0\end{matrix}\right\}\ 10\text{ cm};\quad \left.\begin{matrix}55^0\\64^0\\71^0\end{matrix}\right\}\ 10\text{ cm};\ 85^0,\ 2{,}5\text{ cm}.$$

Darunter ist am besten 53^0 bei 10 cm Schicht, geringe Temperaturschwankungen — etwa um 5^0 — verändern das sehr, man sieht dann zu viel oder zu wenig Banden, und beide Male geht die Übersichtlichkeit des Ganzen verloren. Ungefähr das gleiche Spektrum, nur nicht in derselben Schärfe, sieht man bei 42^0, 25 cm und 80^0, 2,5 cm; im letzten Fall tritt noch eine kontinuierliche Aufhellung des Grundes ein, während im übrigen — wie auch beim Anilin — die kontinuierliche Endabsorption nicht stört, weil sie weit zurückbleibt. Bei Spektren dieser Art beobachtet man gelegentlich mit steigender Temperatur eine plötzliche Verschiebung einiger Banden nach kürzeren Wellen, und zwar nur sehr heller Banden, wobei manchmal zugleich auch die Schärfe verloren geht. Das beruht auf dem Erscheinen schwacher Vorbanden, die alsbald mit den Hauptbanden selbst verschmelzen und deren Werte fälschen. Sie verschwinden oft erst dann, wenn vom Spektrum nur noch die



stärksten Banden übrig sind, und nur gerade vor dem Verschwinden sind sie dann von den Hauptbanden getrennt zu sehen.

Es mußten wieder die ultravioletten Kanten gemessen werden, weil eine Trennung in Linie und Wisch nirgends sichtbar war, obgleich eine ganze Reihe von Absorptionsstreifen keine rechte Abschattierung aufweisen; sie tritt im übrigen bei den stärkeren Banden in derselben Weise auf wie bei den anderen Derivaten außer Anilin. Man sieht, daß hier die Dispersion zu einer gewissen Inkonsequenz zwingt, die allerdings für die Werte selbst bei dem Fehler, mit dem sie behaftet sind, praktisch ohne Belang ist. Die Fehlergrenze beträgt, obgleich die Schärfe sehr verschieden ist, durchweg $\pm$ 0,2 A.-E., aber gerade hier sind für die stärkeren Banden größere Korrekturen nach Loslösung von Vorbanden wohl zu erwarten.

Purvis beschreibt das Phenolspektrum so: "The spectrum does not show any resemblance to that of benzene . . . The most feature of the spectrum is the long series of equidistant bands marked * in the table. The bands are very similar in appearance and are situated about 10 units apart." Sein Auge hat ihn über diese „Serie" getäuscht; sie besteht nur in Teilen von je drei Gliedern, den „Querserien" (nach dem II. Teil). Für wesentlich identisch mit dem Phenolspektrum hält er das des Anisols.

6. **Anisol.** Nicht allein der Raumersparnis halber finden sich neben den Phenolwerten meine Messungen im Anisolspektrum Das Anisol — ebenfalls zugleich von Purvis[21]) untersucht —, ein Äther des Phenols mit der Formel $C_6H_5 \cdot OCH_3$, enthält die Methylgruppe in der Seitenkette, liefert aber trotz dieser Beschwerung der Seitenkette, die sonst gern das Spektrum zerstört, ein Spektrum von der Art wie ich sie suche, das zudem durch diese Komplizierung des Substituenten gegenüber dem Phenol für das Substitutionsproblem interessant ist. Es war aber recht schwer, das Spektrum wenigstens so scharf zu erhalten, daß der Vergleich mit dem Phenol in allem einwandfrei sich ziehen ließ.

Legt man Photogramme des Phenols und Anisols übereinander, so ist zuerst die Übereinstimmung überraschend: jeder hellere Streifen hat sein Analogon im andern Spektrum, und zwar sind die Gruppen im Anisol meist nach Ultraviolett verschoben, wohlgemerkt nach kürzeren Wellen, trotz der Beschwerung des Substituenten. Diese Wirkung der CH_3-Gruppe in der Seitenkette ist auch von Weimer im Äthylbenzol gegenüber Toluol beobachtet worden

Tabelle 5.

Phenol				Anisol				Verschiebung
λ	i	n	Purvis	λ	i	n	Purvis	
2473,5 br	0	4043	—		—		—	—
79,5 br	0	33	—		—		—	—
82,4 br	1	28,4	—		—		—	—
91,4	2	13,8	—		—		—	—
2500,9 br	1	3998,6	2500 w		—		—	—
bis 03,5		bis 94,5	04 w		—		—	—
10,1	2	83,8	09,10 w		—		—	—
12,8	2	79,6	14,16 w		—		—	—
19,8	2	68,6	* 20 w		—		—	—
22,5	2	64,3	21 v. w		—		—	—
28,8	1	54,4	29 v. w		—		—	—
31,5	0	50	—		—		—	—
31,9	2	49,6	* 30 w	2527,5 br	1	3956,5	2516,28 v. w	—
36,6	2	42,3	—	bis 29,5 „		bis 53,5	30,37 w	—
38,6	1	39,2	—	36,6	2	42,3	39 narr	—
40,9	3	35,6	* 40 v. w	39,5	2	37,7	41 str	—
45,0	1	29,3	49 v. w		—		—	—
50,9	2	20,3	* 52 f. str	49 br	1	23	51 f. str	—
60,4	2	05,6	58, *60 w	bis 51 „		bis 20	? 61 f. str	—
63,0	3	01,7	65 v. w	67,7	1	94,5	66 v. w	—
70,7	2	3890,0	* 72 f. str		—		—	—
73,1	3	86,3	75 v. w	73,3 br	2	86,1	80 f. str	- 0,2
77,0	1	80,5	78 v. w	bis 77 „		bis 81	—	—
80,9	1	74,6	—		—		—	—
83,4	2	70,9	* 80 str	86,1	1	66,8	90 w	—
87,4	1	64,9	—	88,3 br	3	63,5	93 str	—
90,1	2	60,8	97,03 w	bis 91 „		bis 59,5	97 f. str	—
92,5	3	57,3	* 93 f. str		—		—	—
2602,7	4	42,1	*2604 f. str	2601,6	1	43,8	—	—
07,0	2	35,8	07 w	02,5	3	42,4	2605 f. str	—
12,0	1	28,5	11 w	08,8	2	33,2	11 v. w	—
12,6	1	27,6	—	11 br	4	30	12 f. str	—
14,6	1	24,7	* 13 str	bis 13,5 „	4	bis 26	—	—
15,6	3	23,3	—		—		—	—
19,8	1	17,1	18 w		—		—	—
22,6	1	13,0	23 v. w		—		—	—
23,3	3	12,0	—		—		25 v. w	—
29,9	7	08,2	* 25 str	24,0	6	11,0	28 f. str	+ 2,8
	—		28 v. w	24,8	6	09,9	—	—
30,2	3	02,0	30 v. w	28,5	3	04,5	—	—
32,3	1	3798,9	31 v. w	33,8	1	3796,9	38 v. w	—
	—		—	36,1	1	93,5	—	—
36,6	5	92,8	* 34 f. str	37,7	4	91,2	44 str	- 1,6
39,3	1	88,9	38 v. w	40,2	2	87,6	—	—
41,1	2	86,3	41 v. w	42 br	2	85	—	—
44,7	1	81,1	—	53,9	2	68,1	55 v. w	—
47,3	3	77,4	* 44 str		—		—	—
54,3	1	67,5	50 v. w		—		—	—
56,9 br	6	63,8	51 diffuse	54,8	4	66,7	60 str	+ 2,9
59,7	1	59,8	—	59,2 br	2	60,5	64 w	—
61,3	3	57,6	59 v. w		—		—	—
63,8	1	54,0	—		—		—	—

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Phenol				Anisol				Verschiebung
λ	i	n	Purvis	λ	i	n	Purvis	
2666,0	2	3750,9	2663 v. w		—		—	—
68,5 br	2	47,4			—		—	—
70,6	1	44,5			—		—	—
72,5 br	2	41,8	69 w		—		—	—
77,3	1	35,1			—		—	—
78,2	3	33,8	72 str		—		—	—
30,5	2	30,6		2674,4	3	3739,2	2680 w	—
81,0	8	30,0	77 w	77,0	7	35,5	81 str	+ 5,5
83,7	2	26,2	81 w	77,8	7	34,3	—	—
84,9	1	24,5	—	81,5 br	5	29,3	—	—
85,4	5	23,8	—	82,8 „	5	27,4	—	—
87,6	2	20,8	—	86	2	23	—	—
89,4	3	18,3	87 str		—		—	—
92,0	9	14,7	89 str, wide	91,4	8	15,7	95 f str	+ 1,0
94,7	2	11,0	91 w		—		—	—
96,5	5	08,5	—	95,7	5	09,6	—	+ 1,1
99,0	3	05,1	95 w		—		—	—
2701,1	2	02,2	—		—		—	—
03 br	2	3699,5	2700 w		—		—	—
08,2	3	92,5	04 w	2708,1	4	3692,7	2710 str	+ 0,2
09,9	1	90,2	—		—		—	—
10,9 br	1	88,8	08 w		—		—	—
14,5	5	83,9	10 f. str	10,1	3	89,9	13 str	—
18,5	1	78,5	—	12,4	1	86,8	19 w	—
19,1	2	77,7	16 w		—		22 w	—
21,9	2	73,9	19 w		—		—	—
25,8 br	2	68,6	22 w		—		—	—
28,9	1	64,5	25 w	25,0 br	2	69,7	29 w	—
30,8	2—3	61,9	29 w	27,9	3	65,8	31 w	—
32,6	0	59,5	—	32,2	1	60,1	36 v. w	—
34,4	2—3	57,1	32 v. w	36,9	1	53,8	41 v. w	—
36,8	1	53,9	35 v. w	41,0	1	48,3	—	—
38,5	1	51,6	—		—		—	—
39,2	2	50,7	38 v. w		—		—	—
41,4	1	47,8	44 v. w		—		—	—
46,6	1	40,9	—		—		—	—
47,1	3	40,1	49 v. w		—		—	—
49,1	0	37,6	—		—		—	—
49,9	10	36,5	51 f. str	47,1	10	40,1	49 v. str	+ 3,6
52,7	3	32,8	—	49,2	4	37,4	—	—
54,7	5	30,2	55 w	51,4	6	34,5	54 f. str	—
57,3	3	26,7	57 v. w	55,8	1	28,7	56 w	—
59,4	1	24,0	—	56,4	2	27,9	—	—
61,0	1	21,9	—	58,1	1	25,7	—	—
61,7 br	2	20,9	61 str		—		—	—
64,3	0	17,5	—		—		—	—
65,4	0	16,1	—		—		—	—
66,7	4	14,4	66 f. str	64,7	4	17,0	65 str	+ 2,6
68,6	2	11,9	69 w	67,1	1	13,9	68 v. w	—
69,5	1	10,8	—	69,7	2	10,5	70 w	—
71,3	0	08,4	—	82,0	1	3594,5	76, 80 w	—
72,5	0	06,9	—	89,5	1	84,9	86 v. w	—
73,5	1	05,6	—	94,0	1	79,1	—	—

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Phenol				Anisol				Verschiebung
λ	i	n	Purvis	λ	i	n	Purvis	
2774.9	2	3603,7	2775 v. w	2808,1	1	3561,2	—	—
87,9	1	3598,5	77 v. w	24,5	1	40,5	—	—
80,4	1	96,6	80 v. w	29,0	1	34,8	—	—
83,6	1	92,5	84 v. w	—			—	—
84,5	1	91,3	—	—			—	—
90,4	2	83,6	90 w	—			—	—
95,4	1	77,3	94 v. w	—			—	—
97,9	1	74,1	—	—			—	—
2800,2	1	71,2	2801 v. w	—			—	—
07,5	1	61,9	—	—			—	—
13,8	2	53,9	12 v. w	—			—	—
18,7	1	47,7	—	—			—	—
27,7	1	36,4	—	—			—	—
28,6	1	35,3	—	—			—	—
31,8	1	31,3	—	—			—	—
39	0	22,4	—	—			—	—

und ist überhaupt als „Farberhöhung“ der Chromophortheorie geläufig, übrigens ein Resultat, das recht an der Oberfläche bleibt. Denn diese Verschiebung trifft keineswegs das Spektrum als ganzes; es kommt sogar Verschiebung nach längeren Wellen vor, und man dürfte in den Differenzen, die ich für die wichtigsten Banden angegeben habe, keine Regelmäßigkeit erkennen, während aus der Intensitätsangabe die Parallelsetzung evident hervorgeht. Die selbständige Verschiebung der einzelnen Gruppen und sogar der Glieder jeder Gruppe geschieht vielmehr so, daß eine neue Einheit entsteht; und dasselbe wird man im Äthylbenzol annehmen dürfen, wenn auch Weimers Messungen für die Aufstellung der Serien, aus denen allein die Eigenart der Spektren hervorgeht, zu unbestimmt sind und er selbst für eine gleichmäßige Verschiebung eintritt. Ja die Substitution in der Seitenkette scheint sogar ein Absorptionsspektrum von besonderer Art zu schaffen — in der Tabelle sich in der Verdoppelung vieler Hauptbanden ausdrückend —, indem darin dieselbe Komplikation sich zu wiederholen scheint, die prinzipiell das Monoderivat vom Benzol selbst unterscheidet, wovon im II. Teil die Rede sein wird. Demnach ist vielleicht das Studium der Abkömmlinge mit substituierter Seitenkette zuvor das wichtigste, allerdings auch das schwierigste, denn dabei muß man womöglich noch größere Prägnanz fordern, während gerade diese Spektren bei normalem Druck unscharf sind. Dieser Untersuchung

will ich auch das Phenetol überlassen, den Äthyläther des Phenols, dessen Spektrum ich bei ähnlichen Bedingungen wie das des Anisols antraf; auch in seinem Aussehen ist es dem Anisolspektrum ähnlich, nur wieder etwas nach Rot verschoben, so daß es etwa mit dem Phenolspektrum zusammenfällt. Die Ausmessung war für mich zwecklos, da es auf meinen Platten zu verschwommen ist, noch weit verschwommener als das Anisolspektrum, dessen Werte ich auch nur provisorisch angebe.

Ebenso kommen eine Reihe weiterer Monoderivate, über die ich orientierende Versuche angestellt habe, der Unschärfe ihrer Spektren halber nicht für das Studium ihrer Struktur in Betracht; wohl aber hat die weitere Untersuchung, über die Frl. C. Strasser bald berichten wird, sofort ergeben, daß auch darauf dieselbe Gesetzmäßigkeit paßt, deren Ableitung das Ziel dieser Arbeit ist.

II. Teil.

Zur Struktur der Spektren.

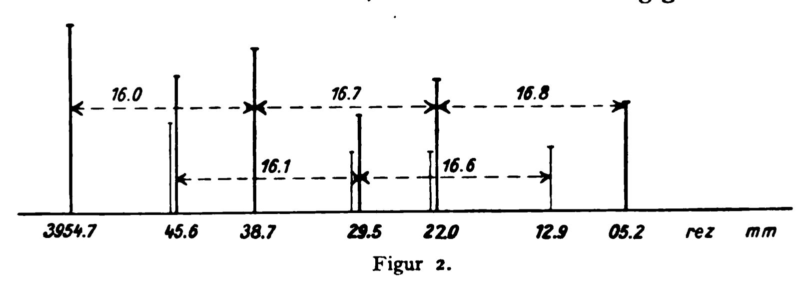
In der allgemeinen Beschreibung der Spektren ist schon das Charakteristische in ihrem Aussehen hervorgehoben worden: die ausgeprägte Intensitätsverschiedenheit der Einzelbanden, die in aufgelösten Gruppen sich mit einem gleichmäßigen Intensitätsabschwellen derselben paart, eben dadurch sie zu augenfälligen Gruppen verbindend; allerdings liegen von solchen Gruppen meist mehrere übereinander. So habe ich nach der Struktur der Spektren vor allem mit dem Auge gesucht; und weil nun dazu ein einheitliches Material und infolge einer lichtstarken Anordnung im einzelnen ein gut variiertes vorliegt, wird sich jetzt tatsächlich eine gesetzmäßige und einheitliche Struktur festlegen und damit das Lohnende und der Weg zu einer abschließenden Untersuchung (am Gitter größter Dispersion) zeigen lassen. Die Einheitlichkeit der Struktur soll gezeigt werden; darum sollen besonders nur die entsprechenden Erscheinungen in den verschiedenen Spektren verfolgt werden. Das sind wesentlich die Serien, die ich für die ultravioletten Kanten der einzelnen Gruppen, als deren Schwerpunkt sie auftreten, aufgefunden habe. Ob und wie die anhängenden Gruppen sich im Verlauf der Serie ändern, was überhaupt alles zur Gruppe gehört, und welche Banden dann für weitere Serien noch übrig bleiben, kann erst bei größerer Dispersion studiert werden, dann aber auch am einzelnen Stoff.

1. **Benzol.** Es wurde schon gesagt, wie zum Ausgangspunkt dieser Arbeit die Beobachtung geworden ist, daß die stärksten Benzolbanden, diejenigen, die bei größter Verdünnung des Dampfes schließlich vom Spektrum übrig bleiben, unter sich eine konstante Differenz haben: sie bilden eine „Längsserie", wie ich sie nenne, weil sie sich durch die ganze Länge des Spektrums erstreckt. Es sind dies die Banden (die Indizes bezeichnen die Intensität):

$$\frac{1}{\lambda} = \quad 4329{,}9_4 \quad 4230{,}9_6 \quad 4138{,}9_8 \quad 4046{,}9_9 \quad 3954{,}7_{10} \quad 3862{,}4_8 \qquad (1)$$

1. Differenz: 92,0 92,0 92,0 92,2 92,3

Bei größerer Dichte des absorbierenden Dampfes erscheinen daran anschließend mehr und mehr Banden; und alle diese Banden gehören in Längsserien zusammen. Zugleich erkennt man dann eine gesetzmäßige Anordnung in querer Richtung, die man am besten vorläufig als „Gruppe" kennzeichnet, weil sie — wenigstens bei den Derivaten — noch nicht recht fixiert werden kann. Für das Benzol hat Grebe hier eine Regelmäßigkeit abzuleiten versucht, die wahrscheinlich so zu modifizieren ist, wie es in der Zeichnung geschehen ist:



Figur 2.

Der Abstand wächst ein wenig mit fallender Intensität; zwei Serien liegen ineinander; zu betonen ist das regelmäßige Auftreten von schwachen Vorbanden, deren man bei größerer Auflösung vielleicht noch mehr auffinden wird. Diese Gruppen, an die sechs Kanten der Hauptserie (1) angelagert, bestimmen das Spektrum in seinem Aussehen, seinem Säulenbau, ohne es indes ganz darzustellen. Ein zweites ähnliches Spektrum von weit geringerer Intensität liegt weiter nach längeren Wellen, beginnend mit $1/\lambda = 3749{,}5$, und ein drittes fängt mit $1/\lambda = 4117{,}7$ an. Die Kantenserien dieser Bandengruppen sind:

$$4118{,}6_1 \quad 4026{,}6_3 \quad 3934{,}3_3 \quad 3841{,}9_4 \quad 3749{,}5_3 \qquad (2)$$

92,0 92,3 92,4 92,4

und	4485,9		4394,6		4302,5		4210,2		4117,7	
	0		3		5		6		5	(3)
		(91,3)		92,1		92,3		92,5		

Über den Gruppenbau ergibt sich in diesen Serien nicht ganz dasselbe; die Differenzen sind von der Kante aus 16,0, 16,2, bzw. 16,3, 16,0 (in der wenigst abgelenkten Gruppe gebildet); aber der Bau mag wegen der geringeren Intensität nicht so deutlich erkennbar sein; es mag z. B. sein, daß sich noch Vorbanden abtrennen.

Die Kantenserien dieser drei Teilspektren sind in der beigegebenen Zeichnung des ganzen Spektrums herausgehoben. Nimmt man die Begleiter, die man vor den stärksten Kanten sieht, wie es scheint, gesetzmäßig vom zweiten Glied der Serien an, so bleiben dann noch die schwache Bande 3763,1 (Int. 2), deren Serienfortsetzung von anderen und stärkeren Banden verdeckt wird, ferner eine Serie ziemlich heller Doublets:

	4355,9 (2) / 4354,2 (2)	1,7		4163,8 (4) / 4162,2 (4)	1,6		4071,8 (4) / 4070,0 (4)	1,8		3979,6 (3) / 3977,5 (3)	2,1
Differenz:			92,0			92,2			92,5		

und schließlich die Serie (ebenfalls in der Zeichnung markiert, am weitesten links):

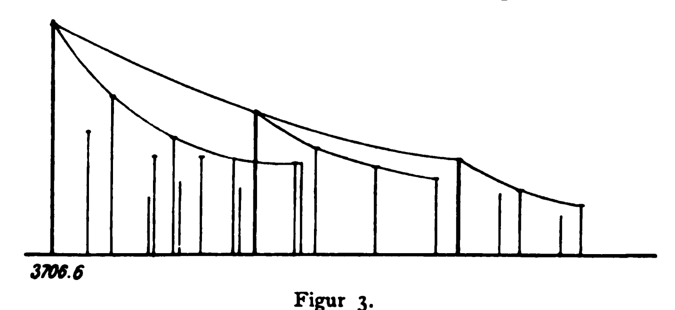
4359,1		4267,1		4175,2
2		3		2
	92,0		92,1	

Man wird bei größerer Dispersion suchen, ob diese Serien ebenso zu Spektren vom Bau der Hauptserie gehören. Anders außer diesem ist ein Spektrum nicht beobachtet. Alle Linien gehören zum mindesten in Längsserien zusammen, in denen der Intensitätsabfall (vom zweiten Gliede ab) sowie die Konstanz der Schwingungsdifferenzen (zwischen 92,5 und 91,8, wobei gesetzmäßig die größeren Zahlen rechts, die kleineren links liegen) ebenso gleichmäßig ausgeprägt ist wie in der Hauptserie (1).

Entsprechend der Hauptserie (1) $1/\lambda = 3862,4 + 92,1\,n\ (n = 0, 1\,..\,5)$ haben Kowalski und Banasinski im Flüssigkeitsspektrum die Hauptserie $1/\lambda = 3852 + 91\,n$ gefunden, die ebenfalls sechs Glieder und die nach Hartley für das Flüssigkeitsspektrum charakteristischen Gruppen enthält. Daß im Dampfspektrum dieser einfache Bau bisher nicht bemerkt worden ist, wird daran liegen, daß selbst das Benzolspektrum seine Ausdruckskraft bei zu langer Schicht rasch

verliert; man darf beispielsweise bei Zimmertemperatur nicht über 3, höchstens 5 cm nehmen, und Hartley braucht 15, Grebe 10 cm. Zudem arbeitete Grebe mit Wellenlängen statt Schwingungszahlen; hätte er nach dem Augenschein Längsserien vermutet, so würden seine Messungen ihm das bestätigen können: zwischen den Hauptkanten, die er selbst als Anfänge von Bandengruppen mit A kennzeichnet, bestehen nach seinen Werten (Gitter) die Schwingungsdifferenzen (abgerundet): 93, 93, 91, 92 rez. mm.

2. **Monoderivate.** Aus der angehefteten Tafel sieht man, daß in den Monoderivatspektren von einer Übersichtlichkeit nicht in demselben Grad wie im Benzol zu sprechen ist. Eine recht breite uud auffällige Stellung nimmt in allen die wenigst gebrochene Gruppe ein — am weitesten rechts —, die zugleich die stärkste und wenigst überdeckte ist; ihre Struktur ist am regelmäßigsten im Chlorbenzol, und hier entspricht sie der folgenden Zeichnung:



Figur 3.

Von der Kante geht eine Serie mit sehr rasch abnehmender Intensität und konstanter erster Differenz aus; dazwischen scheint eine zweite Serie mit derselben Differenz zu liegen. Im Verlauf der Serie im Abstand 20 von der Hauptkante trifft man eine neue Serie dieser Art von viel kleinerer Intensität und nochmals um dasselbe Stück weiter eine dritte, sehr schwache, so daß die drei Kanten der einfachen Serien wieder eine Serie bilden. Nimmt man noch hinzu, daß die Glieder sich mit wachsender Entfernung von der Kante immer deutlicher in zwei teilen, so gehört alles Beobachtete in dies Schema hinein. Genau so ist die Gruppe im Brombenzol gebaut; hier sind die Differenzen ca. 6 bzw. 22 rez. mm. Im Toluolspektrum hat Cremer den Verlauf der Gruppe zunächst ebenso beschrieben; das vierte Glied der Gruppe, durch besondere Intensität ausgezeichnet, ist aber nach Analogie mit Obigem und der Intensität entsprechend als zweites Glied der Kantenserie aufzufassen, deren Differenz dies-

mal 18 ist; man findet in der Tat um 18 Einheiten weiter das dritte Glied dieser Serie. Die kleine Differenz ist auch im Toluol etwa 6. Nun sieht man im Toluol deutlicher als in den beiden anderen, wie auf der rechten Seite der Hauptgruppe noch andere Banden heraustreten, und das gilt besonders für Phenol, Anisol und Anilin, wie auch aus der Übersichtszeichnung hervorgeht. Auch in diesen drei Spektren sind die starken Kanten durch serienweise angelagerte schwächere Banden ausgezeichnet — die kleine Differenz ist in den ersten wieder ungefähr 6, im Anilin 4. Dahinter trifft man wie oben neue Serien von ähnlichem Bau, die auch wohl mit der ersten Serie zur „Gruppe" zusammengehören, aber eine sich wiederholende Differenz konnte ich hier nicht finden. Hinzu kommt noch besonders im Phenol eine enge Strichelung des Grundes in der Gruppe, Verdoppelung der Linien . . . Jedenfalls erkennt man daraus, daß der Bau der Hauptgruppen — in dem wir den Typ der anderen Gruppen jedes Spektrums sehen müssen — in allen Spektren ein nahe verwandter und in allen kompliziert genug ist.

Für die Auflösung des Spektrums hat man nun zunächst die Beobachtung, daß „Gruppen" von jenem Typus, der jeweils durch die Hauptgruppe größter Wellenlänge angegeben wird, im Spektrum zahlreich vorkommen; vermutlich sind ihrer so viele wie stärkere Kantenbanden; insbesondere ist jede der Banden, die wir gleich behandeln, nicht nur durch hohe Intensität ausgezeichnet, sondern auch durch eine anhängende „Gruppe", wenn man von ihr auch oft nur die ersten Glieder sehen kann. Wir müssen uns darauf beschränken zu suchen, wie diese Kanten und zugleich stärksten Glieder der Gruppen angeordnet sind. Aus der Zeichnung, die sozusagen alle gemessenen Banden enthält, mag man erkennen, wie solche Gruppen sich an die Kanten anlegen und wie man nicht von der Dispersion eines Prismas erwarten kann die ohnehin so komplizierten Gruppen in den vielen Bandenkomplexen geringer Intensität, in denen man oft zwei oder drei Gruppen übereinander annehmen muß, so abgebildet zu finden, daß jede meßbare Bande da entweder hinein oder nicht hinein paßt. Damit sind wir hier frei von der großen Zahl schwacher und schwächster Banden und allem Vagen, und haben nur mehr uns mit diesen Kanten zu beschäftigen. Dasselbe kann man auf der photographischen Platte durch genügend dünnen Dampf erreichen, wodurch man das Spektrum eben auf seine stärksten Banden reduziert (übrigens bekommt man erst auf solchen Aufnahmen ein richtiges Urteil über die Intensität der Einzelbanden, und auch die

Übersichtlichkeit des Gruppenbaues geht verloren, wenn die Absorption stärker wird).

Unter allen ist das Phenolspektrum durch eine besonders starke Intensitätsverschiedenheit der Banden ausgezeichnet; es bleiben von ihm bei jener Einschränkung der Absorption eigentlich nur vier Gruppen übrig, hier dargestellt durch die Kanten $1/\lambda$:

3808,2 (6) 3730,0 (7) 3714,7 (8) 3636,5 (10)

Wir ordnen sie hier umschichtig:

3808,2 (6) **93,5** 3714,7 (8)
3730,0 (7) **93,5** 3636,5 (10)

bekommen also die gleiche Differenz und zugleich eine Differenz, die zur Benzoldifferenz 92 in Beziehung steht. Die vier Gruppen sind gleich gebaut, treten kraftvoll heraus, mit ihnen vergleichbar ist nur noch 3763,8 mit der Intensität 6, die aber wesentlich schärfer ist, während jene vier Kanten schwer aus diffuser Absorption herauszubekommen sind. Eben das ist weiter für uns günstig, daß es im Phenolspektrum einige besonders scharfe Banden gibt, die sich vom Durchschnitt der Phenolbanden typisch unterscheiden. Diese scharfen Kanten lassen sich in derselben Weise hinschreiben:

3935,6 (3) 93,5 3842,1 (4)
3857,3 (3) 93,5 3763,8 (6)

Diese beiden fundamentalen und wohl begründeten Beobachtungen führen in ihrer Erweiterung schon zur Darstellung aller wesentlichen Messungen im Spektrum:

Phenol.

I. 3979,6 (1) 93,3 3886,3 (3) 93,5 3792,8 (4)
| 15,4 |
. . . — 3901,7 (3) 93,5 3808,2 (6) 93,5 3714,7 (8)
| 15,3 |
. . . — 3823,3 (3) 93,3 3730,0 (7) 93,5 3636,5 (10)

II.

Dieser Teil ist nicht zu erkennen, da er — an sich schwach — von der Serie 3763,8 überdeckt wird. | 47,5 |

3964,3 (1) 93,4 3870,9 (2) 93,5 3777,4 (3) 93,5 3683,9 (4)

```
III.  . . .   —  4013,8   93,5  3920,3
                 1              2  |
                                 15,3
                                   |
                 . . .   —  3935,6   93,5  3842,1
                            3              4  |
                                            15,2
                                              |
                            . . .   —  3857,3   93,5  3763,8
                                       3              6
```

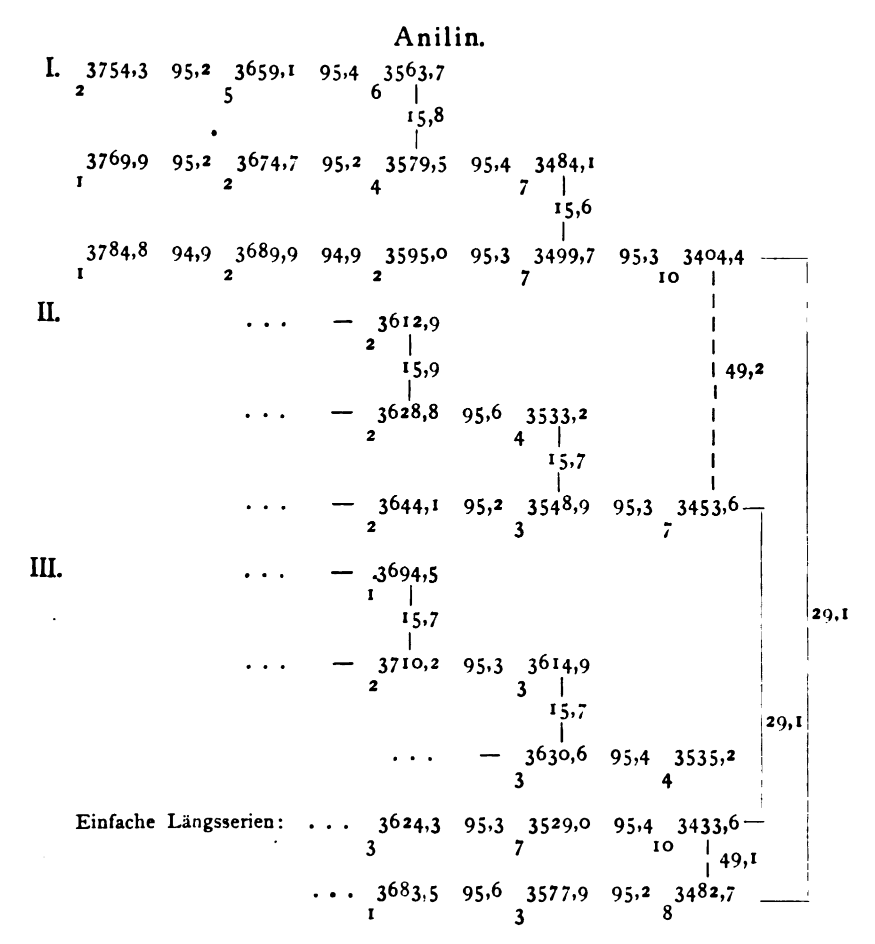
Um diese Serien weiter nach kürzeren Wellen hin auszufüllen und dort alles herauszusuchen, was durch diese drei Serien (in Verbindung mit ihren Gruppen) noch nicht dargestellt ist, ist Phenol seiner Unschärfe und seines raschen Intensitätsabfalls wegen nicht geeignet; es muß hier genügen, eine offenbar natürliche Gruppierung gefunden zu haben. Denn dies Gesetz der Längsserien, die — gegenüber dem Benzol mit schnellem Intensitätsabfall — gesetzmäßig miteinander gekoppelt sind, derart, daß sie sich stufenförmig zudritt zusammenreihen und dadurch „Querserien" schaffen mit einer für jedes Spektrum typischen Differenz, ist die Regel, nach der alle Monoderivatspektren gebaut sind.

Im Anilinspektrum ist die Übersichtlichkeit längst nicht so groß, das Aussehen der Banden ist gleichmäßiger, so daß für die Zusammengehörigkeit in die folgenden Serien kein besonderer Grund angegeben werden kann außer dem, daß so das Material nach Intensität und Zahlenwert befriedigend dargestellt wird. Diese Zerlegung ist — trotz des ganz veränderten Aussehens des Spektrums — die durch Phenol angegebene. Das in den aufgestellten Serien nicht enthaltene Material wird man vermutlich durch einige weitere, aber genau so gebaute darstellen können; der ganze linke Teil des Spektrums (vgl. Zeichnung) enthält wenig charakteristische Gruppen, die sich nur sehr schwach vom Untergrund abheben. Nach unserer Aufstellung sind die engen Doublets (z. B. bei 1′) zufällig entstanden; damit stimmt überein, daß deren Komponenten sich im Verlauf der Serien verschieden verhalten. Serie I läßt sich auch in der Zeichnung gut verfolgen. Die Differenz der Querserien ist nahe dieselbe wie bei Phenol; daß sie nicht identisch damit zu sein braucht, erkennt man aus dem Anisolspektrum, dort ist sie etwa 20.

Wir werden jetzt, bevor wir unsere Gesetzmäßigkeit auf den dritten Typ unter den Benzolderivaten anwenden, deren Leistungsfähigkeit am Anisolspektrum prüfen, um zu sehen, ob sie die Eigenart eines Spektrums darstellen kann, dessen einzelne Gruppen nur



wenig, aber ungleichmäßig, gelegentlich auch im verkehrten Sinne, gegen Phenol verschoben sind. In der Tat werden diese Verschiebungen einfach dadurch geordnet, daß die Differenz der Querserie

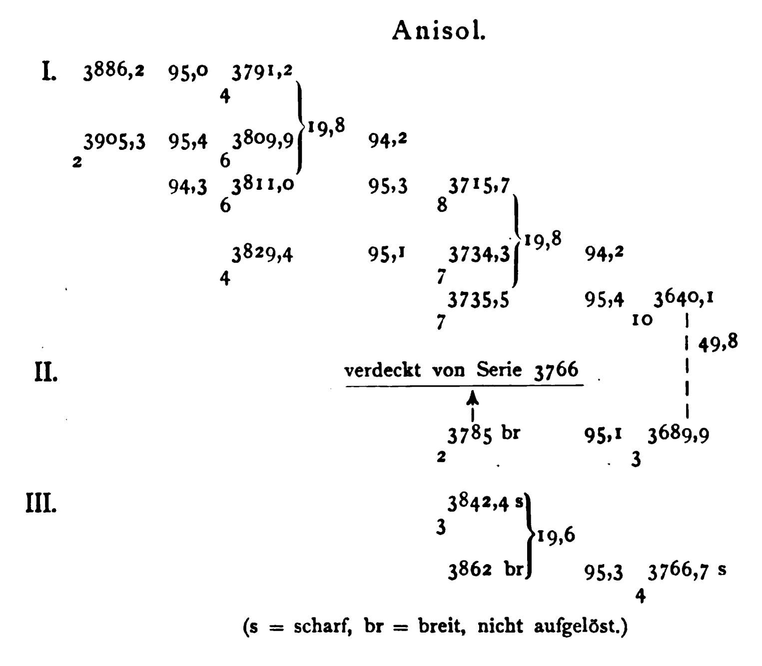


eine andere wird; daneben ist die Längsdifferenz wieder nur wenig anders als im Phenol und Anilin.

Das Schema enthält von der zweiten und dritten Serie nur die Ansätze, damit man wenigstens die typischen Differenzen und die zu Phenol homologen Serien erkennt. Der weitere Verlauf läßt sich nicht genügend fixieren, um daraus auf die Struktur exakt schließen zu lassen. Nun sieht man aus der Serie I, daß bei dem ohnehin sehr unscharfen Spektrum noch eine besondere Komplikation eintritt, eine Verdoppelung jeweils vom zweiten Glied an, übrigens dieselbe

Komplikation, die von den einfachen Längsserien des Benzols zu den gerade behandelten Stufenserien der Monoderivate führt. Wir können also aus dem Anisolspektrum bezüglich der Struktur nur schließen, daß sie jedenfalls den bisher gefundenen Regeln folgt, daß sich aber vermutlich durch Substitution in der Seitenkette (z. B. statt — OH — OCH_3) eine besondere Erweiterung der Serien vollzieht.

Anisol.



(s = scharf, br = breit, nicht aufgelöst.)

Wir kommen jetzt zu den Körpern, die sich chemisch viel weniger weit vom Benzol entfernen; aber die folgenden Aufstellungen zeigen, daß sich dieser Unterschied im Affinitätsgehalt lediglich in einer ganz anderen Differenz der Querserie ausdrückt, die Struktur ist genau dieselbe. Im Chlorbenzol kann man die Absorption so weit zurückdrängen, daß auf der Platte beherrschend die Serie I und daneben noch Serie II heraustreten; man hat zudem hier ein besonderes Merkmal für die Zusammengehörigkeit mit der Längsdifferenz 96, denn die Serie II enthält gerade die Kanten von Bandengruppen, die im ersten Teil mit u gekennzeichnet worden sind, wegen einer besonderen Eigenschaft, auf die im Schema auch die Unregelmäßigkeiten in den Differenzen zurückzuführen sind. Auch in der vierten Serie braucht die abweichend kleine Längsdifferenz nicht aufzufallen, weil sie nach dem Schema wie die Serie II auf-

Chlorbenzol.

I. 4085,1 (1) 96,2 3988,9 (2) 96,3 3892,6 (4) } 3,4

3992,4 (3) 96,3 3896,1 (6) 96,5 3799,6 (8) } 3,3

3995,8 (1) 96,5 3899,3 (4) 96,4 3802,9 (8) 96,4 3706,5 (10) } 20,2

II. (provsorisch)

4040,5 (2) 95,8 3944,6 (2) } 3,2 52,2

4044,0 (2) 96,2 3947,8 (4) 96,0 3851,8 (5) } 3,3

3951,0 (2) 95,9 3855,1 (5) 96,4 3758,7 (7)

III.

4096,2 (1) 96,8 3999,4 (2) } 3,4 54,2

4098,9 (1) 96,1 4002,8 (2) 96,7 3906,1 (4) } 3,2

4102,6 (1) 96,6 4006,0 (1) 96,7 3909,3 (3) 96,4 3812,9 (3)

IV.

4053,8 (2) 95,8 3958,0 (2) } 3,0 52,3

4056,8 (1) 95,8 3961,0 (2) 95,8 3865,2 (3)

Brombenzol.

I. 4078,8 (1) 95,8 3983,0 (1) 96,2 3886,8 (2) } 3,1

4082,0 (1) 96,1 3985,9 (2) 96,0 3889,9 (4) 96,0 3793,9 (6) } 2,8

3988,7 (1) 95,8 3892,9 (2) 96,2 3786,7 (6) 95,9 3700,8 (10) } 22,3

II. 4129,7 (1) 95,2 4034,5 (2) } 3,0 51,9

4037,5 (1) 95,8 3941,7 (2) 95,9 3845,8 (6) } 2,7

3944,5 (2) 96,0 3848,5 (6) 95,8 3752,8 (8)

III.

3992,0 (1) 96,2 3895,8 (3) } 2,9 50,0

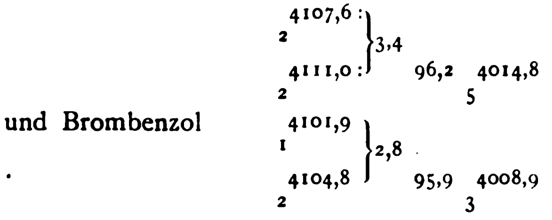
3994,7 (0) 96,0 3898,7 (3) 96,0 3802,7 (4)

IV.

3947,6 (1) } 2,6 51,7

3950,2 (2) 95,8 3854,4 (3)

tritt und daher vielleicht ähnlich durch Vorbanden beeinflußt wird. Man kann daher ruhig — auch in Analogie zu den übrigen Spektren — die Differenz aller Serien gleich annehmen und verschieden von der Längsdifferenz im Brombenzol; die Differenz im Fluorbenzol müßte danach noch etwas größer als im Chlorbenzol sein, und ist auch nahe 97. Ebenso muß man die Querdifferenz im Brombenzol etwas kleiner annehmen als im Chlorderivat, obgleich auch im Toluol die Differenz 3 sich findet, denn im Fluorbenzol ist sie etwa 5. Die Abstände in den Längs- und Querserien sind auch hier spezifische Daten; dadurch erklärt sich, zusammen mit der Gesamtverschiebung homologer Serien gegeneinander, die scheinbare Regellosigkeit in der Verschiebung der Einzelbanden der beiden Spektren. Zur Vervollständigung müssen noch die sehr weit links beginnenden Serien Chlorbenzol



aufgeführt werden, in denen die typischen Differenzen ebenfalls gut herauskommen, und im Chlorbenzol die Serie

. . . 3907,0 (4) 96,3 3810,7 (5)

vom selben Bau wie die übrigen.

Schließlich braucht die Struktur auch für das Toluolspektrum nicht erweitert zu werden; in dem folgenden Schema scheinen mir ziemlich alle Gruppenanfänge enthalten zu sein:

Toluol.

I.	(4028) br	96	4031,8 (1)	96,1	3935,7 (3)	}3,1				
	— br		4034,9 (2)	96,1	3938,8 (5)	96,3	3842,5 (8)	}3,1		
		— br			3942,0 (3)	96,4	3845,6 (8)	96,4	3749,2 (10)	}18,2
II.		—			3988,4 (2)	}3,0				52,8
					3991,4 (3)	96,1	3895,3 (6)	}3,0		
					3994,5	96,2	3898,3 (5)	96,3	3802,0 (9)	

III.	4057,8	96,3	3961,5				
	2		4	3,2			
			3964,7		96,3	3868,4 unscharf	
			4			7	
							52,8
IV.			4014,4				
			2	3,1			
			4017,5		96,1	3921,4 unscharf	
			2			4	
V.	—		3888,2				
			3	3,2			
	—		3891,4		96,4	3795,0	
			2			8	
VI.			br		96	4056,5	
						4	

Unter diesen Serien ist nur die I. und II. scharf, daher sind nur diese beiden gut zu verfolgen. Die Differenzen sind fast identisch mit denen im Chlorbenzol, außer der Differenz in der Gruppe, die — wie im Chlor- und Brombenzol — neben einer }-Klammer bei der stärksten Bande vermerkt ist; doch wird man Toluol bezüglich der Querdifferenz 3,1 zwischen Brombenzol (2,8) und Chlorbenzol (3,3) stellen müssen.

Demnach hat jeder der untersuchten Körper einzeln eine Reihe von stufenförmig aufgebauten Serien, alle mit den gleichen Differenzen. Dieser Stufenbau ist in allen Derivaten derselbe, und deswegen sind jeweils die Differenzen in den Längs- und Querserien für die einzelnen Stoffe charakteristisch. Sie sind in der folgenden Tabelle noch einmal zusammengestellt:

Substituent	Längsdifferenz	Querdifferenz
Cl	96,4	3,3
CH_3	96,3	3,1
Br	95,8	2,8
NH_2	95,4	15,7
OCH_3	95,3	19,8
OH	93,5	15,3
Benzol	92,2	—

Die Längsdifferenz ist stets größer als die Benzoldifferenz 92 und erreicht die größten Werte für „gesättigte" Substituenten: für Monoderivate ist eine Längsdifferenz zwischen 93 und 97 charakteristisch. In den Querdifferenzen spricht sich der starke Unterschied in der

chemischen Aktivität zwischen „gesättigten" und „ungesättigten" Gruppen aus, erstere mit einer Differenz um 3, letztere mit 15 und darüber. Übrigens würde diese Zweiteilung auch gewissen Fluoreszenzbeobachtungen entsprechen; zwar werden danach Benzol und seine niederen Homologen zusammengeworfen, aber eine zweite Gruppe — mit violetter Teslalumineszenz — verhält sich davon verschieden, und es scheint, daß diese Gruppe schließlich noch durch ein Maximum der magneto-optischen Anomalie ausgezeichnet ist.[22])

Nun sind für die Absorptionsspektren nicht nur die Lage der einzelnen Serien überhaupt und zu einander, event. ihre Homologie, dann die Differenzen der Längs- und Querserien charakteristisch; auch die Gruppen haben wenigstens zwei typische Differenzen, das sind solche, die in den verschiedenen Spektren mit einander in Beziehung zu bringen sind, und im einzelnen noch besondere Eigenarten; dann sind die Einzelbanden sicher verschieden in verschiedenen Spektren und vielleicht auch in verschiedenen Serien desselben Spektrums. Daraus erkennt man, daß auch die vorliegende Arbeit keine abschließende sein kann.

Ergebnisse.

1. Es wurde ein einheitliches Messungsmaterial gebracht, umfassend die Absorption in sieben Dampfspektren: Benzol, Toluol, Chlor-, Brombenzol, Anilin, Phenol und Anisol; jede Bande hat nur noch einen Messungsfehler bis $\pm$ 0,2 A.-E.; für jede Bande ist als wichtige Charakteristik eine sorgfältige, relative Intensitätsangabe geliefert. Jodbenzol, Nitrobenzol, Benzoesäure sind nicht zu selektiver Absorption zu bringen.

2. Auf Grund dieses Materials wurde zunächst im Benzol eine neue Gesetzmäßigkeit, wesentlich die der „Längsserien", aufgestellt, die zusammen mit dem Gruppenbau das Spektrum darstellt. In den Monoderivaten wurde dann eine damit verwandte Struktur, ebenfalls Längsserien in besonderer, stufenartiger Abhängigkeit von einander aufgefunden; in allen Monoderivaten ist die Struktur der Absorptionsspektren die gleiche.

3. Damit scheint dies Gebiet geeignet, die Kräfte des innermolekularen Resonators in seiner Abhängigkeit von substituierten Gruppen und schließlich vielleicht in seinem Wesen physikalisch zu



erforschen. Dazu ist eine exakte Untersuchung bei größter Dispersion nötig, für die günstige Versuchsbedingungen im einzelnen aufgesucht und angegeben sind.

Herrn Geheimen Regierungsrat H. Kayser bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, das Interesse, das er an ihrem Verlauf und ihren Erweiterungen genommen hat, und die Freundlichkeit, mit der er mir die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität.

Literatur.

1) Journ. Chem. Soc. **103.** 1088—1108. 1913.

2) Journ. Chem. Soc. **99.** 826. 1911.

3) L. Ciemchowski, Die Abs.-Sp. einiger verflüssigter Gase im U.-V. Diss. Freiburg (Schweiz) 1911.

4) v. Kowalski und E. Banasinski, Über die Abs. des Lichts in Lösungen des Benzols . . . bei niedriger Temp. Krak. Anz. (A) 1912. 416—435.

5) V. Henri, Eine einfache Methode zur Erhaltung eines kontin. Sp. im U.-V. Phys. Zeitschr. **14.** 516. 1913.

6) Exner und Haschek, Wellenlängen-Tabellen für spektralanalytische Untersuchungen. Bd. II. Leipzig 1902.

7) W. N. Hartley. Phil. Trans. A. **208.** 475—528. 1908.

8) L. Grebe, Über die ultraviolette Absorption des Benzols. Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 130—140. 1910.

9) L. Grebe, Zeitschr. f. wiss. Phot. **3.** 363. 1905.

10) J. Stark und P. Levy, Die ultraviol. Absorptionsbanden der wechselseitigen Bindung von C-Atomen. III. Benzolbindung. Jahrb. f. Radioakt. u. Fl. **10.** 179. 1913.

11) E. C. Baly and J. N. Collie. Journ. Chem. Soc. **87.** 1332. 1905.

12) Mies, Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 1909. 357—368.

13) Fr. Cremer, Das Abs.-Sp. des Toluols im U.-V. Zeitschr. f. wiss. Phot. **10.** 349—367. 1912.

14) G. Weimer, Die Abs. des Äthylbenzols im U.-V. Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 33—53. 1913.

15) L. Grebe, Zeitschr. f. wiss. Phot. **3.** 376—394. 1905. — J. E. Purvis, Journ. Chem. Soc. **99.** 811—827. 1911; **99.** 2318—2325. 1911.

16) F. Henrich, Theorien der organischen Chemie. Braunschweig 1912.

17) H. Koch, Das Abs.-Sp. des Anilins im U.-V. Bonner Diss. 1911.

18) J. E. Purvis, Journ. Chem. Soc. 1910. 1546—1559.

19) J. E. Purvis and P. Mc. Cleland. Journ. Chem. Soc. **103.** 1088 bis 1108. 1913.

20) Die Erklärung liegt in einer photochemischen Reaktion, beschrieben: Ann. d. Chem. **382.** 222. 1911.

21) J. E. Purvis. Journ. Chem. Soc. **101.** 1514. 1912.

22) Vgl. darüber H. Kauffmann, Die Valenzlehre. Stuttgart 1911. S. 497 ff

---

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.





